

# Modellierung von Phasengleichgewichten gas- und elektrolythaltiger, wässrig-organischer Lösungsmittelgemische

Vom Fachbereich  
Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Erlangung des akademischen Grades  
**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
**Dipl.-Ing. Mathias Vogt**  
aus Boppard

Kaiserslautern 2010

D 386



# Modellierung von Phasengleichgewichten gas- und elektrolythaltiger, wässrig-organischer Lösungsmittelgemische

Vom Fachbereich  
Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
zur Erlangung des akademischen Grades  
**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
**Dipl.-Ing. Mathias Vogt**  
aus Boppard

Eingereicht am: 24.06.2009

Mündliche Prüfung am: 30.10.2009

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. Hans Hasse

Referenten: Prof. Dr.-Ing. habil. Gerd Maurer

Priv. Doz. Dr.-Ing. habil. Álvaro Pérez-Salado Kamps

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Siegfried Ripperger

# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 2004 bis 2008 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr. Gerd Maurer am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Technischen Universität Kaiserslautern.

Herr Prof. Maurer hat diese Arbeit stets voller Engagement betreut und in jeder Hinsicht unterstützt. Dafür und für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bedanken.

Bei Herrn Dr. Álvaro Pérez-Salado Kamps bedanke ich mich für die Übernahme des Koreferats und für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse. Herrn Prof. Hasse danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Weiter danke ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für die gute Zusammenarbeit. Besonders zu erwähnen seien in diesem Zusammenhang Frau Monika Reim, Frau Caro Hofmann sowie Herr Berthold Mrawek, die durch ihre Hilfsbereitschaft und freundliche Unterstützung einen wesentlichen Anteil zu einem positiven Arbeitsklima beitrugen.

Von ganzem Herzen bedanke ich mich bei Heike, die mich mit ihrer Hilfsbereitschaft und ihrem Verständnis stets liebevoll unterstützt und damit auch zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die mir meine universitäre Ausbildung erst ermöglicht haben und mir stets ein großer Rückhalt waren.

Essen, im April 2010

Mathias Vogt

Meinen Eltern in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

# Abstract

The aim of this doctoral thesis was the modeling of phase equilibria in electrolyte, aqueous-organic solvent mixtures with and without physically or chemically dissolved gases. The activities of the components in the liquid phases of such systems are calculated using a new thermodynamic model for the Gibbs excess energy from Pérez-Salado Kamps [1]. With this model, it is possible to calculate the activities of all solute and solvent components within the whole concentration range of the solvent (i.e. from pure water to the anhydrous organic solvent)

As an example system for the simultaneous solubility of chemically reacting gases, the system (water + methanol) + carbon dioxide + ammonia + sodium chloride or sodium sulfate was used. Two systems were used for analyzing the modeling of liquid-liquid-equilibria: a) the system (water + acetone) + carbon dioxide + sodium chloride or sodium sulfate and b) the system used in a BASIL process (water + 1-propanol + 1-methylimidazole + sodium chloride). The experimental data base for the modeling was acquired by previous research done by Jödecke [2], Schäfer [3] and Sahandzhieva [4] at the Institute of Technical Thermodynamics at the University of Kaiserslautern. This data base was complemented by new experimental studies.

The present work provides a contribution to the thermodynamic principles in regard to the design and optimization of separation processes in energy technology, chemical engineering and environmental technology. It is part of a comprehensive project dealing with the investigation of the simultaneous solubility of ammonia and carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions.

For modeling the phase equilibria of systems in which only one gas is present, a purely physical gas solubility was assumed. Furthermore, dissolved strong electrolytes were considered to be completely dissociated. The results of the modeling of the solubility of ammonia in aqueous methanol solutions showed that an accurate description of the phase behavior by using the thermodynamic model is possible. This was achieved by determining Henry's constant of ammonia as a function of solvent composition from the measured data along with Pitzer's interaction parameters of ammonia in the aqueous methanol solvent. In case of adding strong electrolytes (sodium chloride or sodium sulfate) to aqueous methanol solutions of dissolved gases (ammonia and carbon dioxide) the experimentally observed effect of salting out is predicted. Additionally, the transition in the crystal structure of solid sodium sulfate to sodium sulfate decahydrate is described correctly in such systems.

In systems containing both gases (carbon dioxide and ammonia), chemical reactions play a crucial role. By using the modeling of Lichtfers [5] for the system water +

---

carbon dioxide + ammonia + salt, these reactions were taken into account. In order to describe the reactions in aqueous-organic solvents, it is necessary to expand the reaction constants in terms of Gibbs energy of transfer. These Gibbs energies of transfer were, where possible, taken from literature. For the remaining components, they were simultaneously adjusted with Pitzer's interaction parameters to experimental data. Thereby, it is possible to give a good description of the vapor-liquid-equilibrium in the system (water + methanol + carbon dioxide + ammonia). The experimentally observed effect of salting in – by adding strong electrolytes – is presented qualitatively without adaptation of any other interaction parameters.

In order to determine the solubility of the salts sodium chloride and sodium sulfate in aqueous solutions of acetone, this doctoral thesis focuses on two approaches: determination by experiments and by modeling. The experimentally observed liquid-liquid-solid-phase split is correctly described by the model. Due to missing values for the liquid-liquid-equilibrium, predictions for the expansion of the two-phase region can not be assessed.

For modeling the phase behavior in the existing system of three solvents (water + 1-propanol + 1-methylimidazole + sodium chloride), the equations to calculate the activities were derived from Pérez-Salado Kamps' [1] approach. The solubility of sodium chloride in aqueous solutions of 1-methylimidazole and 1-propanol could thus be described. Also the occurring liquid-liquid-phase split in water + 1-propanol + sodium chloride solutions was reproduced satisfactorily. Due to a lack of experimental data for ternary systems in which 1-propanol and 1-methylimidazole exist simultaneously, the parameters were not adjusted to the quaternary system and only a prediction of the results is discussed. The model allows – with the current set of parameters – a correct description of the liquid phase split for most data points.

In conclusion, it is possible to describe the complex phase behavior of aqueous solvent systems with one or more organic solvents, with strong electrolytes and dissolved gases – both, chemically and physically – using the thermodynamic model of Pérez-Salado Kamps [1]. Thereby, the problems that occurred in previous models of such systems (see Jödecke [2] and Schäfer [3]) have been overcome.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Formelzeichen, Indizes, Abkürzungen und Definitionen</b>	<b>IX</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Thermodynamische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1. Simultane Löslichkeit chemisch reagierender Gase . . . . .	3
2.2. Modellierung der Phasengleichgewichte . . . . .	6
2.2.1. Phasengleichgewichtsbedingungen . . . . .	6
2.2.2. Normierung der chemischen Potentiale in verschiedenen Phasen	7
2.2.3. Berechnung der Phasengleichgewichte . . . . .	10
2.2.4. Stabilitätskriterium beim Auftreten eines Flüssig – Flüssig – Phasenzerfalls . . . . .	13
2.3. Thermodynamische Ansätze . . . . .	14
2.3.1. Das verwendete $G^E$ -Modell . . . . .	14
2.3.2. Aktivitätskoeffizienten und Aktivitäten . . . . .	17
2.3.3. Fugazitätskoeffizienten . . . . .	20
<b>3. Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit eines Salzes in Wasser – Aceton Mischungen</b>	<b>22</b>
3.1. Einführung . . . . .	22
3.2. Experimentelle Vorgehensweise . . . . .	23
3.3. Verwendete Substanzen . . . . .	23
3.4. Analysemethoden . . . . .	24
3.4.1. Gefriertrocknung . . . . .	24
3.4.2. Karl-Fischer-Titration . . . . .	24
3.4.3. Acetonanalyse . . . . .	25
<b>4. Modellierung</b>	<b>26</b>
4.1. Vorbemerkungen zur Modellierung . . . . .	26
4.2. Systeme mit dem organischen Lösungsmittel Methanol . . . . .	28
4.2.1. System $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	28
4.2.2. System $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	31
4.2.3. System $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$ . . . . .	33
4.2.4. System $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$ . . . . .	36
4.2.5. System $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	40



4.2.6.	System $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ . . . . .	43
4.2.7.	System $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	49
4.3.	Systeme mit dem organischen Lösungsmittel Aceton . . . . .	52
4.3.1.	System $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	53
4.3.2.	System $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	58
4.4.	Systeme mit drei Lösungsmitteln . . . . .	62
4.4.1.	Eigenschaften des salzfreien Lösungsmittels . . . . .	62
4.4.2.	System $\text{H}_2\text{O} + 1\text{-Propanol} + \text{NaCl}$ . . . . .	66
4.4.3.	System $\text{H}_2\text{O} + 1\text{-MIM} + \text{NaCl}$ . . . . .	69
4.4.4.	System $1\text{-Propanol} + 1\text{-MIM} + \text{NaCl}$ . . . . .	71
4.4.5.	System $\text{H}_2\text{O} + 1\text{-Propanol} + 1\text{-MIM} + \text{NaCl}$ . . . . .	71
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>74</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>76</b>
<b>A.</b>	<b>Ergänzungen zur Modellierung</b>	<b>87</b>
A.1.	Dampfdrücke der Lösungsmittelkomponenten . . . . .	87
A.2.	Siededichten der Lösungsmittelkomponenten . . . . .	88
A.3.	Dielektrizitätskonstanten . . . . .	89
A.4.	Henry'sche Konstanten . . . . .	91
A.5.	Partielle molare Volumina . . . . .	92
A.6.	UNIQUAC Parameter . . . . .	93
A.7.	Wechselwirkungsparameter . . . . .	94
A.7.1.	Wechselwirkungsparameter in Systemen (Gas + Lösungsmittel)	94
A.7.2.	Wechselwirkungsparameter in Systemen (Salz + Lösungsmittel)	96
A.7.3.	Wechselwirkungsparameter in Systemen (Gas + Salz + Lösungsmittel) . . . . .	103
A.8.	Gleichgewichtskonstanten in Wasser . . . . .	106
A.9.	Löslichkeitskonstanten in Wasser . . . . .	107
A.9.1.	$\text{NaCl}$ . . . . .	107
A.9.2.	$\text{NaHCO}_3$ . . . . .	107
A.9.3.	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . . . . .	108
A.10.	Gibbs'sche Transferenergien . . . . .	108
A.11.	Berechnung der Fugazitätskoeffizienten . . . . .	110
A.12.	Allgemeine Formulierung der Aktivitäten nach Pérez-Salado Kamps [1]	111
A.12.1.	Allgemeine Darstellung des Redlich-Kister Terms . . . . .	114
<b>B.</b>	<b>Tabellarischer Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten</b>	<b>116</b>
B.1.	$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	116
B.2.	$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	118
B.3.	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$ . . . . .	126

B.4. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$ . . . . .	128
B.5. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	135
B.6. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ . . . . .	139
B.7. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	150
B.8. $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	154
B.9. $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	161
B.10. $\text{H}_2\text{O} + 1\text{-Propanol} + \text{NaCl}$ . . . . .	166
B.11. $\text{H}_2\text{O} + 1\text{-MIM} + \text{NaCl}$ . . . . .	169
B.12. $\text{H}_2\text{O} + 1\text{-Propanol} + 1\text{-MIM} + \text{NaCl}$ . . . . .	171
<b>C. Graphischer Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten</b>	<b>178</b>
C.1. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	178
C.2. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	181
C.3. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$ . . . . .	185
C.4. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$ . . . . .	186
C.5. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	193
C.6. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ . . . . .	199
C.7. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	215
C.8. $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	221
C.9. $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . . . . .	230
C.10. $\text{H}_2\text{O} + 1\text{-Propanol} + \text{NaCl}$ . . . . .	233
C.11. $\text{H}_2\text{O} + 1\text{-MIM} + \text{NaCl}$ . . . . .	234
<b>D. Implementierung in AspenPlus</b>	<b>236</b>
<b>E. Betreute Studien- und Diplomarbeiten</b>	<b>238</b>
<b>F. Lebenslauf</b>	<b>239</b>

# Formelzeichen, Indizes, Abkürzungen und Definitionen

## Lateinische Formelzeichen

$A_\phi$	Debye-Hückel Parameter
$A$	Redlich-Kister Parameter
$A, B, D$	Konstanten in Gleichungen
$a$	Aktivität
$B$	zweiter Virialkoeffizient
$b$	Parameter im modifizierten Debye-Hückel Term
$C^\phi$	osmotischer Koeffizient
$D$	Determinante
$F$	Parameter
$f$	Fugazität
$f$	Funktion
$g$	Funktion
$G$	Gibbs'sche Energie
$H$	Henry'sche Konstante
$h$	molare Enthalpie
$\hat{H}$	Henry'sche Konstante im Siedezustand des Lösungsmittels
$I$	Ionenstärke
$K_R$	Gleichgewichtskonstante der Reaktion R
$K_{sp}$	Löslichkeitskonstante
$M^*$	Molmasse in $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
$MX$	Salz MX
$m$	Molalität
$N$	Gesamtzahl
$n$	wahre Molzahl
$n$	Zähler
$U$	Konstante
$p$	Gesamtdruck
$q$	Oberflächenparameter im UNIQUAC Ansatz
$q$	Konstante
$r$	Volumenparameter im UNIQUAC Ansatz
$S$	Entropie

---

$T$	absolute Temperatur
$v$	spezifisches Volumen
$x$	Molanteil in der flüssigen Phase
$x$	Variable
$\tilde{x}$	Molanteil im „reinen Lösungsmittel“
$\tilde{X}$	Zusammensetzung des reinen Lösungsmittels (Vektorgröße)
$y$	Molanteil in der Gasphase
$z$	Ladungszahl
$z$	Koordinationszahl
$z$	Realfaktor

## Griechische Formelzeichen

$\alpha$	binärer Wechselwirkungsparameter im $G^E$ -Ansatz nach Pitzer
$\beta$	binärer Wechselwirkungsparameter im $G^E$ -Ansatz nach Pitzer
$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\varphi$	Fugazitätskoeffizient
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient
$\lambda$	zweiter Virialkoeffizient im $G^E$ -Ansatz nach Pitzer
$\mu$	chemisches Potential
$\mu$	dritter Virialkoeffizient im $G^E$ -Ansatz nach Pitzer
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient
$\nu$	Anzahl der Kationen bzw. Anionen in einem Salz
$\phi$	Giauque-Funktion
$\tilde{\phi}$	Volumenanteil im UNIQUAC Ansatz
$\rho$	Dichte
$\Theta$	Reduzierte Temperatur
$\tilde{\theta}$	Oberflächenanteil im UNIQUAC Ansatz
$\Psi$	binärer Wechselwirkungsparameter im UNIQUAC Ansatz
$\xi$	Massenanteil

---

## Abkürzungen und Indizes

$' , '' , '''$	Kennzeichnung verschiedener Phasen
$A$	Aceton
$conv$	Konversion
$E$	Exzessgröße
$i, j, k$	Komponente i,j,k
LLE	Flüssig – Flüssig – Gleichgewicht
LM	Lösungsmittel
$MIM$	1-Methylimidazol
$M$	Methanol
$(m)$	Molalitätsskala
$R$	Reaktion
$ref$	Referenzzustand
$s$	Siedezustand
SLE	Fest – Flüssig – Gleichgewicht
$T$	Total
VLE	Dampf – Flüssig – Gleichgewicht
$W$	Wasser
$(x)$	Molenbruchskala
$\infty$	in unendlicher Verdünnung

## Chemische Formeln

$H_2O$	Wasser
$CH_3OH$	Methanol
$CO_2$	Kohlendioxid
$NH_3$	Ammoniak
$H^+$	Wasserstoffion
$OH^-$	Hydroxidion
$HCO_3^-$	Hydrogencarbonation
$CO_3^{2-}$	Carbonation
$NH_2COO^-$	Carbamation
$NH_4^+$	Ammoniumion
$Na^+$	Natriumion
$Cl^-$	Chloridion
$SO_4^{2-}$	Sulfation
$NaCl$	Natriumchlorid
$Na_2SO_4$	Natriumsulfat
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	Natriumsulfatdecahydrat
$NH_4HCO_3$	Ammoniumhydrogencarbonat
$NaHCO_3$	Natriumhydrogencarbonat
$(NH_4)_2SO_4$	Ammoniumsulfat

---

### Definierte Konstanten

$$m^{\circ} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$p^{\circ} = 0,1 \text{ MPa}$$

$$T^{\circ} = 298,15 \text{ K}$$

Referenzmolalität

Standarddruck

Standardtemperatur

### Naturkonstanten

$$\pi = 3,141592653 \dots$$

$$e = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\varepsilon_0 = 8,8541878 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$k = 1,38066^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Kreiszahl

Elementarladung

elektrische Feldkonstante

Boltzmann Konstante

Avogadro-Zahl

allgemeine Gaskonstante

### Definitionen

$$\delta_{abs}(X) = X_{exp} - X_{cal}$$

$$\delta_{rel}(X) = \frac{X_{exp} - X_{cal}}{X_{exp}}$$

absolute Abweichung

relative Abweichung

$$\bar{\delta}_{abs}(X) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N |\delta_{abs}(X)|$$

mittlere absolute Abweichung

$$\bar{\delta}_{rel}(X) = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N |\delta_{rel}(X)|$$

mittlere relative Abweichung



# 1. Einleitung

In der chemischen Industrie treten bei vielen Absorptions- und Desorptionsanlagen wässrige Lösungen flüchtiger schwacher Elektrolyte, d. h. chemisch gelöster saurer (z. B. Kohlendioxid, Schwefeldioxid) und basischer (z. B. Ammoniak) Gase auf, die oftmals auch Salze und organische Komponenten enthalten. Die dabei anfallenden Elektrolytlösungen müssen zur Rückgewinnung der beteiligten Einsatzstoffe sowie aus Umweltschutzgründen aufgearbeitet werden. Als Beispiele seien die Entschwefelung von Rauchgasen, die Abtrennung von Ammoniak aus Deponiesickerwässern sowie aktuell die Kohlendioxid-Abscheidung aus Kraftwerksabgasen genannt. Zur Auslegung und Optimierung solcher Verfahren sind Informationen zum Phasengleichgewicht erforderlich. Die Korrelation und Vorhersage solcher Phasengleichgewichte wird durch die in der flüssigen Phase ablaufenden chemischen Reaktionen und die dabei auftretenden ionischen Spezies maßgeblich beeinflusst.

In früheren Arbeiten (vgl. z. B. Rumpf [6], Kurz [7], Sing [8], Meyer [9], Ermatchkov [10], Lichtfers [5]) wurde ein thermodynamisches Modell für die Löslichkeit der Gase Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak in wässrigen, auch salzhaltigen Lösungen entwickelt, in dem die in der flüssigen Phase auftretenden chemischen Reaktionen zwischen Ammoniak und den sauren Gasen berücksichtigt werden. Der Einsatz dieses Modells ist jedoch auf das Lösungsmittel Wasser beschränkt. Um auch die Vorgänge in Lösungsmittelgemischen aus Wasser und organischen Komponenten (über den gesamten Konzentrationsbereich, d. h. vom reinen Wasser bis zum reinen organischen Lösungsmittel) beschreiben zu können, wurde von Pérez-Salado Kamps [1] ein neues thermodynamisches Modell entwickelt. Mithilfe einer in den Arbeiten von Jödecke [2], Schäfer [3] und Sahandzhieva [4] erarbeiteten Datenbasis wird in der vorliegenden Arbeit dieses Modell weiter getestet und parametrisiert. In den Arbeiten von Jödecke [2] und Schäfer [3] wurde bereits versucht, die experimentellen Daten mit zwei verschiedenen, bestehenden Modellen zu beschreiben. Zum einen wurden mit dem Ansatz von Edwards et al. [11], der eine Erweiterung des Ansatzes von Pitzer [12] ist das Phasengleichgewicht modelliert, wobei Methanol als gelöste Komponente behandelt wurde. Dabei zeigte sich, dass das Modell nicht in der Lage ist, das Phasenverhalten in Systemen mit großen Anteilen an organischen Komponenten zu beschreiben. Im wasserreichen Gebiet liefert das Modell jedoch gute Ergebnisse, insbesondere ist es damit möglich den Einfluss von Salzen auf die Gaslöslichkeit vorherzusagen. Des Weiteren wurde mit dem Extended-UNIQUAC Modell von Thomsen und Rasmussen [13] gearbeitet, das an wässrig-organischen Systemen mit Salzen erfolgreich getestet wurde (vgl. Iliuta et al. [14]). Allerdings ist es mit



## 1. Einleitung

---

diesem Modell nicht möglich, die Gaslöslichkeiten über den gesamten Konzentrationsbereich des Lösungsmittelgemisches bis hin zu relativ hohen Drücken (ca. 10 MPa) zufriedenstellend wiederzugeben. Ebenso ist das Modell nicht in der Lage den Einfluss starker Elektrolyte auf die Gaslöslichkeit zu beschreiben. Dagegen ist das neu entwickelte thermodynamische Modell in der Lage, diese Eigenschaften korrekt zu beschreiben.

Die hier vorliegende Arbeit behandelt Dampf – Flüssigkeit – Feststoff – Gleichgewichte (und die Gleichgewichte der benötigten Untersysteme) der Systeme

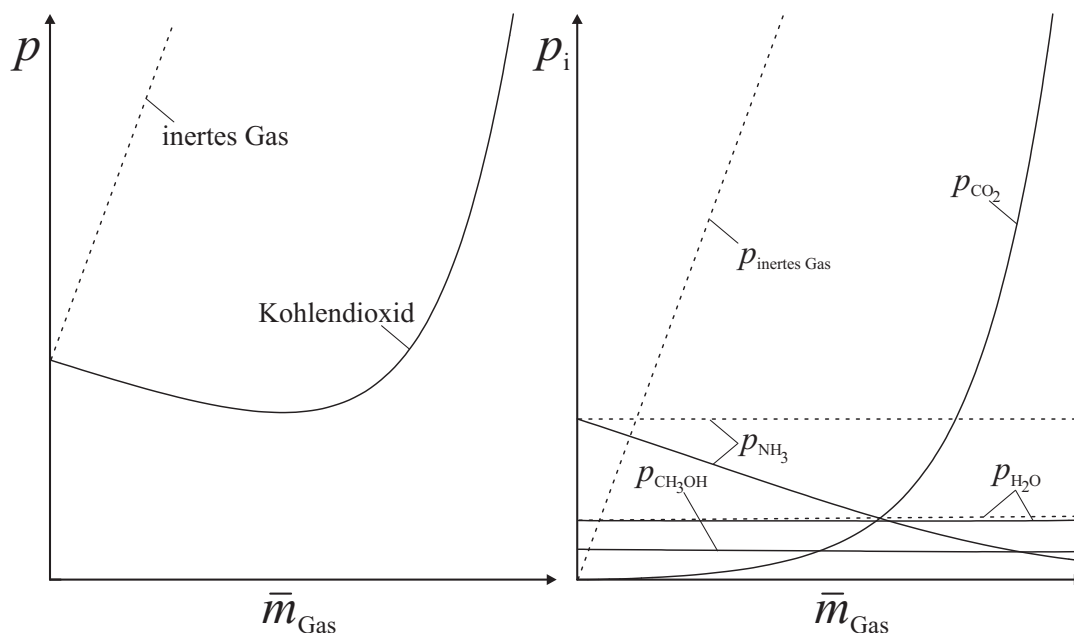
- Wasser + Methanol + Ammoniak + Kohlendioxid + (Natriumchlorid / -sulfat)
- Wasser + Aceton + Kohlendioxid + (Natriumchlorid / -sulfat)
- Wasser + 1-Propanol + 1-Methylimidazol + Natriumchlorid

Bei der Modellierung wird davon ausgegangen, dass in der flüssigen Phase nur dann chemische Reaktionen ablaufen, wenn Ammoniak und Kohlendioxid simultan vorliegen. In allen übrigen Fällen wird angenommen, dass die Gase nur physikalisch gelöst werden.

## 2. Thermodynamische Grundlagen

### 2.1. Simultane Löslichkeit chemisch reagierender Gase

Beim simultanen Lösen von Ammoniak und einem zweiten Gas in Wasser werden je nach Gasart unterschiedliche Phänomene beobachtet, die anhand der Abbildung 2.1 diskutiert werden. Dargestellt sind bei konstanter Temperatur und einem konstanten pauschalen Ammoniakgehalt in der flüssigen Phase der Gesamtdruck sowie die Partialdrücke der einzelnen Komponenten.

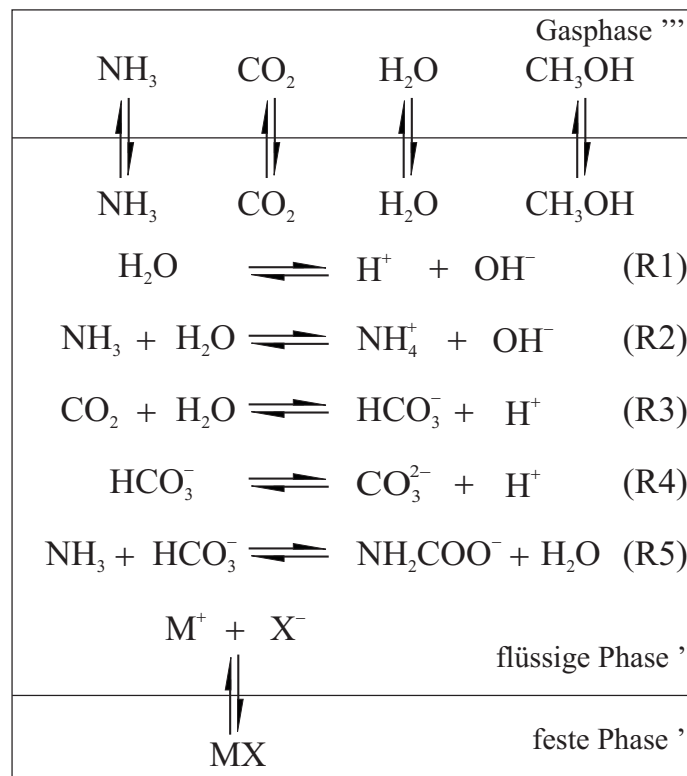


**Abbildung 2.1.:** Druckverläufe beim Lösen von Kohlendioxid bzw. einem inerten Gas in einer wässrigen, ammoniakalischen Lösung

Durch die Zugabe eines inerten Gases steigt der Gesamtdruck über der Lösung unmittelbar an und die Partialdrücke von Ammoniak und Wasser ändern sich kaum. Im Gegensatz dazu bewirkt die Zugabe eines sauren Gases (z. B. Kohlendioxid) zunächst ein Absinken des Partialdrucks von Ammoniak und somit auch des Gesamtdrucks. Dies resultiert aus den in der flüssigen Phase ablaufenden Reaktionen, bei denen

Ammoniak und Kohlendioxid in ionische, nicht flüchtige Spezies, umgewandelt werden. Erst wenn Ammoniak fast vollständig umgesetzt ist, bewirkt die weitere Zugabe von Kohlendioxid einen Anstieg des Gesamtdrucks. Wird dabei die Löslichkeitsgrenze eines Salzes überschritten, fällt dieses Salz als dritte, feste Phase aus. Dies ist im System aus Wasser + Ammoniak + Kohlendioxid das Salz Ammoniumhydrogencarbonat ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (vgl. Kurz [7] und Kurz et al. [15], [16])). Phasengleichgewichte dieses Systems wurden in vielen Arbeiten am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der TU Kaiserslautern untersucht. Die Aktivitätskoeffizienten können mit Hilfe des Pitzer-Modells (vgl. Lichtfers [5]) zuverlässig beschrieben werden.

Wird als Lösungsmittel nicht reines Wasser, sondern ein (binäres) wässrig – organisches Lösungsmittelgemisch betrachtet, ändern sich die qualitativen Verläufe nur insoweit, als dass zusätzlich der Partialdruck der zweiten (inerten) Lösungsmittelkomponente berücksichtigt werden muss. Dieser ändert sich jedoch wie der des Wassers mit steigender Gasbeladung kaum. Mit sinkendem Wassergehalt im Lösungsmittelgemisch werden allerdings zunehmend die chemischen Reaktionsgleichgewichte in Richtung der neutralen (unreagierten) Gase verschoben, wodurch sich die Zusammensetzung in der flüssigen Phase ändert. Die Abbildung 2.2 zeigt schematisch das

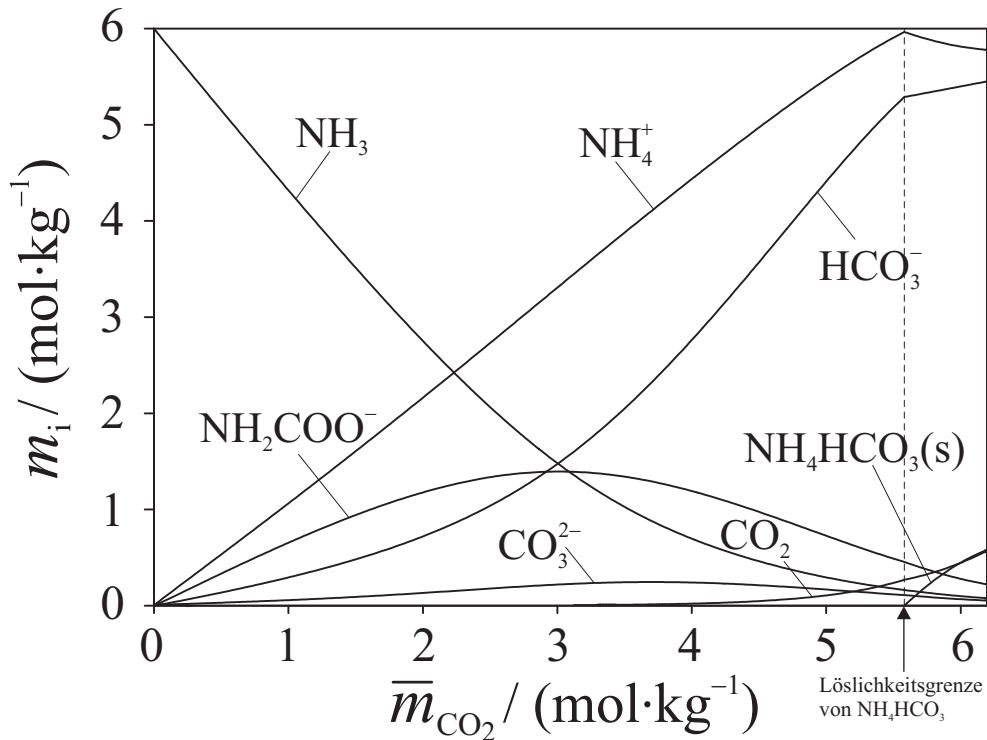


**Abbildung 2.2.:** Schematische Darstellung des Dampf – Flüssigkeit – Feststoff – Gleichgewichts im System (Ammoniak + Kohlendioxid + Methanol + Wasser + Salz)

Dampf – Flüssigkeit – Feststoff – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{Salz}(\text{MX})$ ) mit den fünf in der flüssigen Phase ablaufenden Reaktionen: Die Autoprotolyse von Wasser (R1), die Protolyse von Ammoniak (R2), die Protolyse von Kohlendioxid (R3), die Dissoziation des Hydrogencarbonations (R4) und die Carbamatbildungsreaktion (R5).

Da durch die chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase die gelösten Gase in nicht flüchtige Ionen umgewandelt werden, erniedrigt sich die Konzentration des physikalisch gelösten Gases. Aus diesem Grund sind die Reaktionen für das Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht von entscheidender Bedeutung.

Die Abbildung 2.3 zeigt eine auf dem Modell von Lichtfers [5] basierende, berechnete Speziesverteilung in der flüssigen Phase im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ ) bei 333 K und einer pauschalen Ammoniakkonzentration  $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Das Modell von Lichtfers ist eine Weiterentwicklung des Modells von Kurz et al. [15], wobei Parameter auch an photometrisch bestimmte Speziesverteilungen angepasst wurden.



**Abbildung 2.3.:** Berechnete Speziesverteilung im flüssigen System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ ) bei  $T = 333 \text{ K}$  und einer pauschalen Ammoniakkonzentration von  $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (nach Lichtfers [5]).

Die Zugabe von Kohlendioxid zur ammoniakalischen Lösung bewirkt eine Abnahme der Konzentration des molekular gelösten Ammoniaks, da Ammoniak in Ammonium- und Carbamationen umgewandelt wird. Gleichzeitig entstehen Carbonat- und Hydro-

gencarbonationen aus dem umgesetzten Kohlendioxid. Während bei weiterer Zugabe von Kohlendioxid die Ammonium- und Hydrogencarbonatkonzentrationen stetig steigen, durchlaufen die Carbamat- und Carbonatkonzentrationen ein Maximum. Die Konzentration von molekular gelöstem Kohlendioxid ist im, in der Abbildung 2.3 gezeigten Bereich stets sehr niedrig. So wird erst ab einem  $\text{CO}_2/\text{NH}_3$ -Verhältnis über eins mehr als 10 % des eingesetzten Kohlendioxids molekular gelöst.

Bei noch weiterer Zugabe von Kohlendioxid kommt es im betrachteten System zum Überschreiten der Löslichkeitsgrenze von Ammoniumhydrogencarbonat, das dann als Feststoff ausfällt.

Enthalten die Lösungen zusätzliche starke Elektrolyte wie z. B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat, so entstehen durch die vollständige Dissoziation dieser Salze weitere ionische Spezies die das chemische und physikalische Verhalten beeinflussen (vgl. z. B. Kurz et al. [16] und Bieling et al. [17]).

## 2.2. Modellierung der Phasengleichgewichte

### 2.2.1. Phasengleichgewichtsbedingungen

Beindet sich ein System aus  $\pi$  koexistierenden Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht und sind alle Phasengrenzen für die Komponente  $i$  transparent, so müssen folgende Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sein:

- thermisches Gleichgewicht:

$$T' = T'' = \dots = T^\pi =: T \quad (2.1)$$

- mechanisches Gleichgewicht:

$$p' = p'' = \dots = p^\pi =: p \quad (2.2)$$

- stoffliches Gleichgewicht:

$$\mu'_i = \mu''_i = \dots = \mu^\pi_i =: \mu_i \quad (2.3)$$

Laufen darüber hinaus chemische Reaktionen ab, so muss zusätzlich noch gelten:

- chemisches Gleichgewicht:

$$\sum_i \nu_{i,R} \cdot \mu_i = 0 \quad (2.4)$$

mit den stöchiometrischen Faktoren  $\nu_{i,R}$  der Reaktion R ( $\nu_{i,R} > 0$  für Produkte und  $\nu_{i,R} < 0$  für Edukte).

### 2.2.2. Normierung der chemischen Potentiale in verschiedenen Phasen

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, werden für die Auswertung der Phasengleichgewichtsbedingungen die chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten benötigt. Das chemische Potential der Komponente  $i$  ist die partielle molare Gibbs'sche Energie

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}. \quad (2.5)$$

Das chemische Potential wird als Summe eines Wertes in einem Referenzzustand und einem Korrekturterm formuliert.

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + \Delta\mu_i \quad (2.6)$$

Der Referenzzustand ist dabei abhängig vom Aggregatzustand der zu betrachtenden Phase (fest, flüssig oder gasförmig), vom verwendeten Konzentrationsmaß und von der Art der Komponente. Dabei wird zwischen Lösungsmittelkomponenten und gelösten Spezies unterschieden. Die dafür getroffenen Annahmen wurden ausführlich von Pérez-Salado Kamps [1] beschrieben und sollen daher hier nur kurz erläutert werden.

Zur Beschreibung der Zusammensetzung des flüssigen Lösungsmittelgemisches wird der Molanteil der Komponente  $i$  im reinen Lösungsmittelgemisch – „rein“ heißt hier frei von gelösten Spezies (z. B. Salze, Gase) – bestehend aus  $N$  Lösungsmittelkomponenten verwendet

$$\tilde{x}_i = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^N n_k} = \frac{n_i}{n_{T,LM}} \quad (2.7)$$

wobei  $n_{T,LM}$  die Summe der Molzahlen der Lösungsmittelkomponenten ist. Die Zusammensetzung des Lösungsmittels lässt sich demnach mithilfe des Vektors

$$\tilde{X} = (\tilde{x}_{LM,1}, \tilde{x}_{LM,2}, \dots, \tilde{x}_{LM,N-1}) \quad (2.8)$$

ausdrücken. Damit erhält man für die mittlere Molmasse des Lösungsmittelgemisches (in  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ):

$$M_{LM} = \sum_{k=1}^N \tilde{x}_k M_k \quad (2.9)$$

## 2. Thermodynamische Grundlagen

---

Dabei sind  $\tilde{x}_k$  die Molanteile der einzelnen Lösungsmittelkomponenten im reinen Lösungsmittel. Im Gegensatz dazu ist der „wahre“ Molenbruch der Komponente  $i$  definiert als

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} = \frac{n_i}{n_T} \quad (2.10)$$

wobei  $n_T$  die Summe der Molzahlen aller in der Lösung befindlichen Komponenten (Lösungsmittel und gelöste Spezies) ist.

Als Konzentrationsmaß für die gelösten Spezies wird in der vorliegenden Arbeit die Molalität verwendet. Die Molalität  $m_i$  der gelösten Komponente  $i$  ist die Molzahl der Komponente  $i$  pro kg des reinen Lösungsmittels:

$$\frac{m_i}{m^\circ} = \frac{n_i}{n_{T,LM} \cdot M_{LM}^*} \quad (2.11)$$

Dabei ist  $M_{LM}^*$  die relative Molmasse des reinen Lösungsmittels dividiert durch 1000:

$$M_{LM}^* = \frac{M_{LM}}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1}{1000} \quad (2.12)$$

### 2.2.2.1. Feste Phase

Als Referenzzustand für einen Feststoff  $i$  (z.B. ein Salz) wird der reine, feste Stoff bei der Temperatur  $T$  und dem Standarddruck  $p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$  verwendet

$$\mu_i = \mu_i^{\text{rein},\text{solid}}(T, p^\circ) + \Delta\mu_i^{\text{solid}}(T, p^\circ \rightarrow p) \quad (2.13)$$

wobei für die Druckabhängigkeit des Korrekturterms

$$\Delta\mu_i^{\text{solid}} = \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{p^\circ}^p v_i^{\text{rein},\text{solid}}(T, p) \cdot dp \right] \approx 1 \quad (2.14)$$

angenommen werden kann, da das molare Volumen  $v_i^{\text{rein},\text{solid}}$  klein und damit für nicht allzu hohe Drücke  $v_i^{\text{rein},\text{solid}} \cdot \Delta p \ll RT$  ist.

### 2.2.2.2. Flüssige Phase

Für die Lösungsmittelkomponenten wird im Sinne der Normierung nach Raoult als Referenzzustand die reine, flüssige Komponente bei der Temperatur und dem Druck der Mischung gewählt (vgl. Pérez-Salado Kamps [1]). Für das chemische Potential ergibt sich damit:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{rein},\text{liq.}}(T, p) + RT \ln a_i \quad i = LM \quad (2.15)$$

Die Korrekturterme werden für Komponenten in der flüssigen Phase mithilfe der Aktivitäten formuliert.

Die chemischen Potentiale der gelösten Gase und Ionen werden entsprechend dem Henry'schen Gesetz (im Konzentrationsmaß Molalität) normiert, d. h. als Referenzzustand wird eine einmolale Lösung  $m_i = m^\circ = 1 \text{ mol/kgLM}$  im hypothetischen Referenzzustand des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  der Mischung mit Wechselwirkungen wie in unendlicher Verdünnung im reinen Lösungsmittel gewählt (vgl. Pérez-Salado Kamps [1]):

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i \left( T, p, m_i \xrightarrow{\text{Menge}} m^\circ, m_i \xrightarrow{WW} 0 \text{ in LM} \right) + RT \ln a_i^{(m)} \\ &= \mu_i^{\infty, (m)} \left( T, p, \tilde{X} \right) + RT \ln a_i^{(m)}\end{aligned}\quad (2.16)$$

Die Besonderheit des verwendeten Referenzzustandes für die gelösten Spezies ist, dass als Lösungsmittel nicht mehr ein reiner Stoff verwendet wird, sondern ein Gemisch aus allen Lösungsmittelkomponenten. Da jedoch zumeist wässrige Lösungsmittelgemische betrachtet werden, kann es sinnvoll sein (vgl. Anhang D) diesen Referenzzustand durch den entsprechenden in reinen Wasser zzgl. eines Korrekturterms auszudrücken.

$$\mu_i^{\infty, (m)} \left( T, p, \tilde{X} \right) = \mu_{i,W}^{\infty, (m)} (T, p) + \Delta_t \mu_i^{(m)} \left( T, p, \tilde{X} \right) \quad (2.17)$$

Dabei ist  $\Delta_t \mu_i^{(m)}$  die Gibbs'sche Transferenergie der Komponente  $i$  beim Übergang von reinem Wasser zum betrachteten Lösungsmittelgemisch.

### 2.2.2.3. Gasförmige Phase

Im Gegensatz zu den Normierungen in der flüssigen Phase wird für den Referenzzustand in der Gasphase für alle Komponenten das reine ideale Gas bei der Temperatur  $T$  und dem Standarddruck  $p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$  gewählt.

$$\mu_i = \mu_i^{\text{rein, id. Gas}} (T, p^\circ) + RT \ln \left( \frac{f_i}{p^\circ} \right) \quad (2.18)$$

Die Korrekturterme werden in der Gasphase mit Hilfe der Fugazitäten  $f_i$  bzw. dem Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i$  formuliert ( $y_i$  ist der Molanteil der Komponente  $i$  in der Gasphase):

$$f_i (T, p, y_j) = p \cdot y_i \cdot \varphi_i (T, p, y_j) \quad (2.19)$$



### 2.2.3. Berechnung der Phasengleichgewichte

Mit den beschriebenen Normierungen für die Referenzzustände lassen sich die Bedingungen für das stoffliche Gleichgewicht (Gleichung 2.3) und für das chemische Gleichgewicht (Gleichung 2.4) umschreiben.

#### 2.2.3.1. Stoffliches Gleichgewicht

##### Dampf – Flüssigkeit – Gleichgewicht

Aufgrund der unterschiedlichen Referenzzustände für Lösungsmittelkomponenten und in der flüssigen Phase gelösten Spezies wird zwischen zwei verschiedenen Formulierungen für das Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht unterschieden.

Für eine Lösungsmittelkomponente erhält man das verallgemeinerte Raoult'sche Gesetz:

$$p_i^s \cdot \varphi_i^s \cdot \exp \left[ \int_{p_i^s}^p \frac{v_i^{rein,liq.}(T,p)}{RT} \cdot dp \right] \cdot a_i^{(m)} = y_i \cdot p \cdot \varphi_i \quad (2.20)$$

Dabei sind  $p_i^s$ ,  $\varphi_i^s$  und  $v_i^{rein,liq.}$  der Dampfdruck, der Fugazitätskoeffizient des gesättigten Dampfes und das molare Volumen der reinen flüssigen Komponente  $i$ . Der Exponentialterm

$$\exp \left[ \int_{p_i^s}^p \frac{v_i^{rein,liq.}(T,p)}{RT} \cdot dp \right] \quad (2.21)$$

wird als Poynting-Korrektur bezeichnet. Da der Einfluss des Drucks auf das partielle molare Volumen der reinen Flüssigkeit sehr gering ist, kann er vernachlässigt werden, wodurch sich die vereinfachte Gleichgewichtsbedingung

$$p_i^s \cdot \varphi_i^s \cdot \exp \left[ \frac{v_i^{rein,liq.} \cdot (p - p_i^s)}{RT} \right] \cdot a_i^{(m)} = y_i \cdot p \cdot \varphi_i \quad (2.22)$$

ergibt.

Für die Löslichkeit eines Gases in einem Lösungsmittel(gemisch) ergibt sich das verallgemeinerte Henry'sche Gesetz:

$$H_i^{(m)} \cdot a_i^{(m)} = y_i \cdot p \cdot \varphi_i \quad (2.23)$$

Die in der Molalitätsskala formulierte Henry'sche Konstante ist abhängig von der Zusammensetzung des Lösungsmittels und ist durch die Beziehung

$$H_i^{(m)}(T, p, \tilde{X}) = p^\circ \cdot \exp \left[ \frac{\mu_i^{\infty, (m)}(T, p, \tilde{X}) - \mu_i^{rein, id. Gas}(T, p^\circ)}{RT} \right] \quad (2.24)$$

definiert. Sie lässt sich in zwei Anteile aufspalten (vgl. Pérez-Salado Kamps [1]):

$$H_i^{(m)}(T, p, \tilde{X}) = \hat{H}_i^{(m)}(T, p_{LM}^s(\tilde{X})) \cdot \exp \left[ \int_{p_{LM}^s}^p \frac{v_{i, LM}^\infty(T, p, \tilde{X})}{RT} \cdot dp \right] \quad (2.25)$$

Darin sind  $\hat{H}_i^{(m)}$  die Henry'sche Konstante bei der Temperatur  $T$ , der betrachteten Zusammensetzung der Mischung und dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittelgemisches  $p_{LM}^s$  und  $v_{i, LM}^\infty$  das partielle molare Volumen des Gases  $i$  unendlich verdünnt im Lösungsmittelgemisch. Der in Gleichung 2.25 vorkommende Exponentialterm wird als Krichevsky - Kasarnovsky - Korrektur bezeichnet. Bei Vernachlässigung der Druckabhängigkeit des partiellen molaren Volumens in unendlicher Verdünnung erhält man:

$$\exp \left[ \int_{p_{LM}^s}^p \frac{v_{i, LM}^\infty(T, p, \tilde{X})}{RT} \cdot dp \right] \approx \exp \left[ \frac{v_{i, LM}^\infty(T, \tilde{X}) \cdot (p - p_{LM}^s(\tilde{X}))}{RT} \right] \quad (2.26)$$

### Flüssig – Flüssig – Gleichgewicht

Auch bei einem Flüssig – Flüssig – Gleichgewicht muss bei der Auswertung der chemischen Potentiale darauf geachtet werden, dass Lösungsmittelkomponenten und gelöste Spezies unterschiedliche Referenzzustände aufweisen.

Da für die Lösungsmittelkomponenten der Referenzzustand immer die reine Flüssigkeit (bei  $T$  und  $p$  der Mischung) ist, reduziert sich die Gleichgewichtsbedingung 2.3 für zwei flüssige Phasen ' und ' ' auf die Gleichheit der Aktivitäten in den einzelnen Phasen:

$$a_i' = a_i'' \quad (2.27)$$

Für gelöste Spezies hingegen ist der Referenzzustand abhängig von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches, d. h. bei einem Flüssig – Flüssig – Gleichgewicht

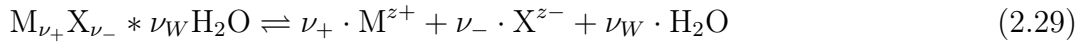
darf dieser Term nicht vernachlässigt werden. Kombiniert man die Gleichung für das stoffliche Gleichgewicht 2.3 mit den Gleichungen 2.16 und 2.17, so erhält man<sup>1</sup>

$$\Delta_t \mu_{i,W \rightarrow LM'}^{(m)} + RT \ln \left( a_i^{(m)} \right)' = \Delta_t \mu_{i,W \rightarrow LM''}^{(m)} + RT \ln \left( a_i^{(m)} \right)'' \quad (2.28)$$

d. h., dass zusätzlich zu den Aktivitäten der Komponente  $i$  noch die Gibbs'schen Transferenergien vom reinen Wasser bis zum Lösungsmittelgemisch  $\Delta_t \mu_{i,W \rightarrow LM}^{(m)}$  in jeder Phase benötigt werden. Die Gibbs'schen Transferenergien der gelösten Komponenten liefern zusätzlich einen Beitrag zu den Aktivitäten der Lösungsmittelkomponenten (vgl. Ref. [1] sowie Gleichungen 2.75 und 2.76).

### Fest – Flüssig – Gleichgewicht

Im Fest – Flüssig – Gleichgewicht steht ein festes Salz mit den im Lösungsmittelgemisch gelösten Ionen im thermodynamischen Gleichgewicht. Wenn das ausfallende Salz ein Hydrat ist, dann gilt:



Für die Löslichkeit des Salzes  $M_{\nu_+} X_{\nu_-} * \nu_W H_2O$  ergibt sich aus den Formulierungen für die chemischen Potentiale für die feste Phase (vgl. Gleichung 2.13) und die flüssige Phase (vgl. Gleichungen 2.15 und 2.16)

$$K_{sp, M_{\nu_+} X_{\nu_-} * \nu_W H_2O}^{(m)} = a_{M^{z+}}^{\nu_+} \cdot a_{X^{z-}}^{\nu_-} \cdot a_W^{\nu_W} \quad (2.30)$$

mit der in der Molalitätskala formulierten Löslichkeitskonstante des Salzes in einem Lösungsmittelgemisch (vgl. Pérez-Salado Kamps [1])

$$\begin{aligned} \ln K_{sp, M_{\nu_+} X_{\nu_-} * \nu_W H_2O}^{(m)} (T, p, \tilde{X}) = \\ \ln K_{sp, M_{\nu_+} X_{\nu_-} * \nu_W H_2O, W}^{(m)} (T, p) - \left( \frac{\nu_+ \cdot \Delta_t \mu_{M^{z+}}^{(m)} + \nu_- \cdot \Delta_t \mu_{X^{z-}}^{(m)}}{RT} \right). \end{aligned} \quad (2.31)$$

Darin ist die Löslichkeitskonstante des Salzes im reinen Wasser definiert als

$$\begin{aligned} \ln K_{sp, M_{\nu_+} X_{\nu_-} * \nu_W H_2O, W}^{(m)} (T, p) = \\ - \left( \frac{\nu_+ \cdot \mu_{M^{z+}, W}^{\infty, (m)} + \nu_- \cdot \mu_{X^{z-}, W}^{\infty, (m)} + \nu_W \cdot \mu_W^{rein, liq.} - \mu_{M_{\nu_+} X_{\nu_-} * \nu_W \cdot H_2O}^{rein, solid}}{RT} \right) \end{aligned} \quad (2.32)$$

---

<sup>1</sup>nach Eliminierung von  $\mu_{i,W}^{\infty, (m)} (T, p)$  auf beiden Seiten der Gleichung

### 2.2.3.2. Chemisches Gleichgewicht

Aus der Gleichung 2.4 folgt für das chemische Gleichgewicht einer Reaktion R

$$\ln K_R^{(m)} = \ln \left( \prod_i a_i^{\nu_{i,R}} \right) \quad (2.33)$$

mit der chemischen Gleichgewichtskonstante der Reaktion R:

$$\ln K_R^{(m)}(T, p, \tilde{X}) = - \frac{\sum_i \nu_{i,R} \cdot \mu_i^{ref}(T, p, \tilde{X})}{RT} \quad (2.34)$$

Dabei steht der Index  $i$  für jede an der Reaktion beteiligte Spezies (sowohl Lösungsmittel als auch gelöste Spezies). Diese Gleichgewichtskonstante lässt sich analog zum Vorgehen bei der Löslichkeitskonstante im Fest – Flüssigkeits – Gleichgewicht in die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion in Wasser  $\ln K_{R,W}^{(m)}$  und einen Term umschreiben, der die Transferenergien der an der Reaktion R beteiligten gelösten Spezies  $k$  von Wasser in das Lösungsmittelgemisch enthält (vgl. Pérez-Salado Kamps [1]).

$$\begin{aligned} \ln K_R^{(m)}(T, p, \tilde{X}) &= \ln K_{R,W}^{(m)}(T, p) \\ &\quad - \left( \frac{\sum_k \nu_{k,R} \cdot \Delta_t \mu_k^{\infty,(m)}(T, p, \tilde{X})}{RT} \right) \end{aligned} \quad (2.35)$$

### 2.2.4. Stabilitätskriterium beim Auftreten eines Flüssig – Flüssig – Phasenzfalls

Um das Auftreten eines Phasenzfalls in der flüssigen Phase feststellen zu können, muss der unter der Annahme, dass kein Phasenzfall auftritt, erhaltene Zustand (d. h. die Speziesverteilung in der Flüssigkeit) auf Stabilität überprüft werden. Dies geschieht mit Hilfe des thermodynamischen Stabilitätskriteriums. Dazu wird für ein System aus  $N$  Komponenten die Determinante

$$D_{N-1} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_2} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_{N-1}} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial n_1} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial n_{N-1}} \\ \vdots & & \ddots & \\ \frac{\partial^2 G}{\partial n_{N-1} \partial n_1} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_{N-1} \partial n_2} & \cdots & \frac{\partial^2 G}{\partial n_{N-1}^2} \end{vmatrix} \quad (2.36)$$

berechnet. Im instabilen Gleichgewicht gilt

$$D_{N-1} < 0. \quad (2.37)$$

Mit der Definition des chemischen Potentials der Komponente  $i$  (vgl. Gleichung 2.5) ergibt sich die vereinfachte Darstellung der Determinanten  $D_{N-1}$  zu

$$D_{N-1} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} & \dots & \frac{\partial \mu_1}{\partial n_{N-1}} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} & \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} & \dots & \frac{\partial \mu_2}{\partial n_{N-1}} \\ \vdots & & \ddots & \\ \frac{\partial \mu_{N-1}}{\partial n_1} & \frac{\partial \mu_{N-1}}{\partial n_2} & \dots & \frac{\partial \mu_{N-1}}{\partial n_{N-1}} \end{vmatrix} \quad (2.38)$$

## 2.3. Thermodynamische Ansätze

### 2.3.1. Das verwendete $G^E$ -Modell

Im Ansatz von Pérez-Salado Kamps [1] wird angenommen, dass sich die Gibbs'sche Exzessenergie aus zwei Anteilen zusammensetzt:

$$G^E = G_I^E + G_{II}^E. \quad (2.39)$$

Der erste Beitrag  $G_I^E$  beschreibt die Gibbs'sche Exzessenergie des reinen Lösungsmittelgemisches, d. h. er berücksichtigt nur Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelkomponenten. Dabei ist es möglich jeden gängigen Ansatz für die Gibbs'sche Exzessenergie zu benutzen (z. B. NRTL, UNIQUAC, UNIFAC etc.). In der vorliegenden Arbeit wird der UNIQUAC Ansatz von Abrams und Prausnitz [18] mit temperaturabhängigen Wechselwirkungsparametern verwendet. Dieser Term wird als Summe zweier Anteile dargestellt:

$$G_I^E = G_{UNIQUAC}^E = G_{combinatorial}^E + G_{residual}^E \quad (2.40)$$

mit

$$\left[ \frac{G^E}{n_{T,LM}RT} \right]_{combinatorial} = \sum_{i=LM} \left[ \tilde{x}_i \ln \left( \frac{\tilde{\phi}_i}{\tilde{x}_i} \right) - \frac{z}{2} \left[ q_i \tilde{x}_i \ln \left( \frac{\tilde{\phi}_i}{\tilde{\theta}_i} \right) \right] \right] \quad (2.41)$$

und

$$\left[ \frac{G^E}{n_{T,LM}RT} \right]_{residual} = - \sum_{i=LM} \left[ q_i \tilde{x}_i \ln \left( \tilde{\theta}_i + \sum_{k=LM \neq i} \tilde{\theta}_k \Psi_{ki} \right) \right]. \quad (2.42)$$

Dabei ist  $n_{T,LM}$  die Summe der Molzahlen aller Lösungsmittelkomponenten.

Die Koordinationszahl  $z$  wird gleich 10 gesetzt. Die Oberflächenparameter  $q_i$  und die Volumenparameter  $r_i$  einer Komponente  $i$  sind Reinstoffparameter und werden

mit der Methode von Bondi [19] berechnet. Mit Hilfe dieser Parameter lassen sich die Oberflächenanteile

$$\tilde{\theta}_i = \frac{\tilde{x}_i q_i}{\sum_{k=LM} \tilde{x}_k q_k} \quad (2.43)$$

und die Segmentanteile

$$\tilde{\phi}_i = \frac{\tilde{x}_i r_i}{\sum_{k=LM} \tilde{x}_k r_k} \quad (2.44)$$

ermitteln. Die (anpassbaren) UNIQUAC Wechselwirkungsparameter  $\Psi_{ij}$  werden temperaturabhängig in der Form

$$\Psi_{ij} = \exp \left( a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T/K} \right) \quad (2.45)$$

angesetzt.

Der zweite Beitrag  $G_{II}^E$  beschreibt die Änderung der Gibbs'schen Exzessenergie durch das Hinzufügen von neutralen oder ionischen Spezies zu dem betrachteten Lösungsmittelgemisch. Er wird durch eine osmotische Virialgleichung beschrieben. Die darin verwendeten Parameter beziehen sich nur auf Wechselwirkungen der gelösten Stoffe untereinander im Lösungsmittelgemisch. Sie sind sowohl von der Temperatur als auch von der Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängig. Für diesen zweiten Term wurde der Ansatz von Pitzer [12] gewählt, da er häufig zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten in wässrigen Elektrolytlösungen auch mit gelösten neutralen Komponenten, z. B. Gasen, verwendet wird. Da der UNIQUAC Term in der Molenbruchskala, der Pitzer Ansatz jedoch in der Molalitätsskala formuliert ist, wird der Pitzer Term von der Molalitätsskala in die Molenbruchskala konvertiert ( $G_{conv}^E$ ). Zusätzlich muss er noch für die Verwendung von Lösungsmittelgemischen (anstelle von reinem Wasser) erweitert werden. Der aus dem Pitzer Ansatz resultierende Anteil der Gibbs'schen Exzessenergie wird dargestellt als

$$G_{II}^E = G_{Pitzer}^E + G_{conv}^E \quad (2.46)$$

Für den Konversionsterm erhält man (in allgemeingültiger Form) nach Pérez-Salado Kamps [1]

$$\frac{G_{conv}^E}{n_T RT} = - \left[ 1 - \left( \frac{n_{T,LM}}{n_T} \right) + \ln \left( \frac{n_{T,LM}}{n_T} \right) \right] \quad (2.47)$$

Die Gibbs'sche Exzessenergie eines Lösungsmittelgemisches, in dem keine weiteren Stoffe gelöst sind, ergibt sich somit nur aus dem ersten Term der Gleichung 2.39:  $G^E = G_I^E$  ( $G_{II}^E = 0$ ). Des Weiteren ergibt sich für eine Lösung, die aus einer ein-

## 2. Thermodynamische Grundlagen

---

zigen Lösungsmittelkomponente und beliebig vielen gelösten Spezies besteht, die Gibbs'sche Exzessenergie nur aus dem zweiten Term der Gleichung 2.39:  $G^E = G_{II}^E$  ( $G_I^E = 0$ ). Wenn zusätzlich noch Wasser das einzige Lösungsmittel ist, wird dieser Term zur üblichen Pitzer Gleichung für wässrige Elektrolytlösungen.

$G_{Pitzer}^E$  steht für den auf wässrige Lösungsmittelgemische erweiterten Pitzer Ansatz für die Gibbs'sche Exzessenergie. Dieser besteht aus dem von Pitzer modifizierten Debye-Hückel Term und einem osmotischen Virialansatz in den Molalitäten der gelösten Spezies. Dabei sind sowohl der Debye-Hückel Term als auch die osmotischen Virialkoeffizienten abhängig von der Temperatur, der Ionenstärke und der Lösungsmittelzusammensetzung.

$$\begin{aligned} \frac{G_{Pitzer}^E}{M^* n_{T,LM} RT} = f(I, \tilde{X}) + \sum_{i,j \neq LM} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \lambda_{ij}(I, \tilde{X}) \\ + \sum_{i,j,k \neq LM} \sum \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \mu_{ijk}(\tilde{X}) \end{aligned} \quad (2.48)$$

Die Ionenstärke wird mit der Molalitätsskala gebildet:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \frac{m_i}{m^\circ} z_i^2 \quad (2.49)$$

Dabei ist  $z_i$  die Ladungszahl der gelösten Komponente  $i$ .

Der Debye-Hückel Term  $f(I, \tilde{X})$  wird in der von Pitzer modifizierten Form benutzt.

$$f(I, \tilde{X}) = -A_\phi \frac{4I}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \quad (2.50)$$

mit dem Debye-Hückel Parameter  $A_\phi$

$$A_\phi = \frac{1}{3} (2\pi N_A \rho m^\circ)^{1/2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T} \right)^{3/2} \quad (2.51)$$

Da die spezifische Dichte ( $\rho$ ) und die relative dielektrische Konstante ( $\epsilon$ ) des reinen Lösungsmittelgemisches (wie prinzipiell auch der Parameter  $b$ , der von Pitzer für wässrige Lösungen konstant zu 1,2 gesetzt wurde) abhängig von der Lösungsmittelzusammensetzung sind, ist auch der Pitzer Term selbst eine Funktion der Lösungsmittelzusammensetzung.

Die osmotischen Virialkoeffizienten für die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Stoffen  $\lambda_{ij}(I, \tilde{X})$  und  $\mu_{ijk}(\tilde{X})$  sind symmetrisch:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji} \quad (2.52)$$

$$\mu_{ijk} = \mu_{ikj} = \mu_{jik} = \mu_{jki} = \mu_{kij} = \mu_{kji} \quad (2.53)$$

Gemäß dem Pitzer Ansatz werden die binären Wechselwirkungsparameter  $\lambda_{ij}$  folgendermaßen beschrieben:

$$\lambda_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} g \left( \alpha_{ij}^{(1)} \sqrt{I} \right) + \beta_{ij}^{(2)} g \left( \alpha_{ij}^{(2)} \sqrt{I} \right) \quad (2.54)$$

Dabei sind die Parameter  $\beta_{ij}^{(0)}, \beta_{ij}^{(1)}$  und  $\beta_{ij}^{(2)}$  sowie  $\mu_{ijk}$  abhängig von der Lösungsmittelzusammensetzung<sup>2</sup> sowie ggf. von der Temperatur und vom Druck. Die in Gleichung 2.54 vorkommende Funktion  $g(\chi)$  ist definiert als

$$g(\chi) = \frac{2}{\chi^2} [1 - (1 + \chi) \exp(-\chi)] \quad (2.55)$$

### 2.3.2. Aktivitätskoeffizienten und Aktivitäten

Ausgehend von der Gibbs'schen Exzessenergie lassen sich die chemischen Exzesspotentiale aller Komponenten der Lösung (Lösungsmittel als auch gelöste Stoffe) berechnen. Da in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich binäre Lösungsmittelgemische aus Wasser und einer organischen Komponente betrachtet werden, wird für eine allgemeine Formulierung der Aktivitätskoeffizienten (Lösungsmittelgemisch bestehend aus N Komponenten) auf den Anhang A.12 verwiesen. Die Ableitung der Gleichungen wird hier beispielhaft für ein binäres Lösungsmittelgemisch bestehend aus Wasser (W) und Methanol (M) erläutert.

Aus der Gibbs'schen Exzessenergie erhält man den Aktivitätskoeffizienten einer Komponente  $i$  (sowohl Lösungsmittelkomponente als auch gelöster Stoff):

$$\mu_i^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i^{(x)} \quad (2.56)$$

Die Aktivitätskoeffizienten in der Molenbruchskala setzen sich – wie der  $G^E$ -Ansatz – aus drei Anteilen zusammen.

$$\ln \gamma_i^{(x)} = \ln \gamma_{i,I} + \ln \gamma_{i,II} = \ln \gamma_{i,UNIQUAC} + \ln \gamma_{i,Pitzer} + \ln \gamma_{i,conv} \quad (2.57)$$

Für eine gelöste Komponente  $i$  ergeben sich in der Molenbruchskala die folgenden Anteile:

$$\ln \gamma_{i,UNIQUAC} = 0 \quad (2.58)$$

$$\ln \gamma_{i,conv} = -\ln(x_W + x_M) \quad (2.59)$$

---

<sup>2</sup>prinzipiell sind auch die Parameter  $\alpha_{ij}^{(1)}$  und  $\alpha_{ij}^{(2)}$  konzentrationsabhängig, sie werden hier jedoch als konstant zu  $\alpha_{ij}^{(1)}=2$  und  $\alpha_{ij}^{(2)}=12$  angenommen



$$\begin{aligned} \ln \gamma_{i,Pitzer} = & \frac{z_i^2}{2} f' + 2 \sum_{j \neq M, W} \frac{m_j}{m^\circ} \lambda_{ij} \\ & + \frac{z_i^2}{2} \sum_{j, k \neq W, M} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \lambda'_{jk} + 3 \sum_{j, k \neq W, M} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \mu_{ijk} \end{aligned} \quad (2.60)$$

mit den drei Funktionen

$$f' = \left( \frac{\partial f}{\partial I} \right)_{\tilde{x}_M} = -2A_\phi \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln \left( 1 + b\sqrt{I} \right) \right] \quad (2.61)$$

$$\lambda'_{ij} = \left( \frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial I} \right)_{\tilde{x}_M} = \beta_{ij}^{(1)} g' \left( \alpha_{ij}^{(1)} \sqrt{I} \right) + \beta_{ij}^{(2)} g' \left( \alpha_{ij}^{(2)} \sqrt{I} \right) \quad (2.62)$$

$$g'(\chi) = \left( \frac{\partial g(\chi)}{\partial I} \right)_{\tilde{x}_M} = -\frac{2}{I\chi^2} \left[ 1 - \left( 1 + \chi + \frac{\chi^2}{2} \right) \exp(-\chi) \right]. \quad (2.63)$$

Da die Gleichgewichtsbedingungen für die im Lösungsmittelgemisch gelösten Spezies in der Molalitätsskala formuliert sind (vgl. Kapitel 2.2.3), werden die Aktivitäten der gelösten Spezies auch in der Molalitätsskala benötigt.

$$a_i^{(m)} = m_i \gamma_i^{(m)} \quad (2.64)$$

Der in der Molalitätsskala formulierte Aktivitätskoeffizient resultiert allein aus dem Pitzer Ansatz:

$$\gamma_i^{(m)} = \gamma_{i,Pitzer} \quad (2.65)$$

Für die Lösungsmittelkomponenten Wasser und Methanol ergibt sich aus dem Konversionsterm für jede der beiden Komponenten  $i$  ( $=W, M$ )

$$\ln \gamma_{i,conv} = 1 - \frac{1}{x_W + x_M} - \ln(x_W + x_M) \quad (2.66)$$

Die Beträge des UNIQUAC- und Pitzer-Anteils sind hingegen abhängig von der betrachteten Lösungsmittelkomponente. Man erhält für Wasser:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{W,UNIQUAC} = & \ln \left( \frac{\tilde{\phi}_W}{\tilde{x}_W} \right) + 1 - \frac{\tilde{\phi}_W}{\tilde{x}_W} - \frac{z}{2} q_W \left[ \ln \left( \frac{\tilde{\phi}_W}{\tilde{\theta}_W} \right) + 1 - \frac{\tilde{\phi}_W}{\tilde{\theta}_W} \right] \\ & + q_W \left[ 1 - \ln \left( \tilde{\theta}_W + \tilde{\theta}_M \Psi_{MW} \right) - \frac{\tilde{\theta}_W}{\tilde{\theta}_W + \tilde{\theta}_M \Psi_{MW}} - \frac{\tilde{\theta}_M \Psi_{WM}}{\tilde{\theta}_W \Psi_{WM} + \tilde{\theta}_M} \right] \end{aligned} \quad (2.67)$$

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{W,Pitzer} = & -M_W^* \left[ (If' - f) + \sum_{i,j \neq W,M} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} (\lambda_{ij} + I\lambda'_{ij}) \right. \\
 & \left. + 2 \sum_{i,j,k \neq W,M} \sum \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \mu_{ijk} \right] \\
 & - M^* \tilde{x}_M \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial \tilde{x}_M} \right)_I + \sum_{i,j \neq W,M} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \left( \frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial \tilde{x}_M} \right) \right. \\
 & \left. + \sum_{i,j,k \neq W,M} \sum \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \left( \frac{\partial \mu_{ijk}}{\partial \tilde{x}_M} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{2.68}$$

und für Methanol

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{M,UNIQUAC} = & \ln \left( \frac{\tilde{\phi}_M}{\tilde{x}_M} \right) + 1 - \frac{\tilde{\phi}_M}{\tilde{x}_M} - \frac{z}{2} q_M \left[ \ln \left( \frac{\tilde{\phi}_M}{\tilde{\theta}_M} \right) + 1 - \frac{\tilde{\phi}_M}{\tilde{\theta}_M} \right] \\
 & + q_M \left[ 1 - \ln \left( \tilde{\theta}_W \Psi_{WM} + \tilde{\theta}_M \right) - \frac{\tilde{\theta}_W \Psi_{MW}}{\tilde{\theta}_W + \tilde{\theta}_M \Psi_{MW}} - \frac{\tilde{\theta}_M}{\tilde{\theta}_W \Psi_{WM} + \tilde{\theta}_M} \right]
 \end{aligned} \tag{2.69}$$

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{M,Pitzer} = & -M_M^* \left[ (If' - f) + \sum_{i,j \neq W,M} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} (\lambda_{ij} + I\lambda'_{ij}) \right. \\
 & \left. + 2 \sum_{i,j,k \neq W,M} \sum \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \mu_{ijk} \right] \\
 & + M^* (1 - \tilde{x}_M) \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial \tilde{x}_M} \right)_I + \sum_{i,j \neq W,M} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \left( \frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial \tilde{x}_M} \right) \right. \\
 & \left. + \sum_{i,j,k \neq W,M} \sum \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \left( \frac{\partial \mu_{ijk}}{\partial \tilde{x}_M} \right) \right]
 \end{aligned} \tag{2.70}$$

Dabei werden folgende Abkürzungen verwendet:

$$If' - f = -2A_\phi \frac{I^{3/2}}{1 + b\sqrt{I}} \tag{2.71}$$

$$\lambda_{ij} + I\lambda'_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \exp \left( -\alpha_{ij}^{(1)} \sqrt{I} \right) + \beta_{ij}^{(2)} \exp \left( -\alpha_{ij}^{(2)} \sqrt{I} \right) \tag{2.72}$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial \tilde{x}_M} \right)_I = \frac{f}{2} \left[ \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \tilde{x}_M} - \frac{3}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \tilde{x}_M} \right] \tag{2.73}$$

$$\left(\frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial \tilde{x}_M}\right)_I = \frac{\partial \beta_{ij}^{(0)}}{\partial \tilde{x}_M} + \frac{\partial \beta_{ij}^{(1)}}{\partial \tilde{x}_M} g\left(\alpha_{ij}^{(1)} \sqrt{I}\right) + \frac{\partial \beta_{ij}^{(2)}}{\partial \tilde{x}_M} g\left(\alpha_{ij}^{(2)} \sqrt{I}\right) \quad (2.74)$$

Die Aktivitäten der Lösungsmittelkomponenten Wasser und Methanol berechnen sich aus:

$$\begin{aligned} \ln a_W = \ln x_W - \frac{\tilde{x}_M M^*}{RT} \sum_{k \neq W, M} \left(\frac{m_k}{m^\circ}\right) \left(\frac{\partial \Delta_t \mu_k^{(x)}}{\partial \tilde{x}_M}\right)_{T,p} \\ + \ln \gamma_{W,Pitzer} + \ln \gamma_{W,UNIQUAC} + \ln \gamma_{W,conv} \end{aligned} \quad (2.75)$$

$$\begin{aligned} \ln a_M = \ln x_M + \frac{\tilde{x}_W M^*}{RT} \sum_{k \neq W, M} \left(\frac{m_k}{m^\circ}\right) \left(\frac{\partial \Delta_t \mu_k^{(x)}}{\partial \tilde{x}_M}\right)_{T,p} \\ + \ln \gamma_{M,Pitzer} + \ln \gamma_{M,UNIQUAC} + \ln \gamma_{M,conv} \end{aligned} \quad (2.76)$$

wobei für die Ableitung der Transferenergie nach der Lösungsmittelzusammensetzung gilt:

$$\left(\frac{\partial \Delta_t \mu_k^{(x)}}{\partial \tilde{x}_M}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \Delta_t \mu_k^{(m)}}{\partial \tilde{x}_M}\right)_{T,p} - RT \left(\frac{M_M^* - M_W^*}{M^*}\right) \quad (2.77)$$

Die Aktivitäten der gelösten Spezies berechnen sich aus:

$$\ln a_i^{(m)} = \ln \left(\frac{m_i}{m^\circ}\right) + \ln \gamma_{i,Pitzer} \quad (2.78)$$

### 2.3.3. Fugazitätskoeffizienten

Die Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase  $\varphi_i$  werden mit einer nach dem zweiten Glied abgebrochenen Virialgleichung berechnet:

$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{p}{RT} \cdot B \quad (2.79)$$

mit

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (2.80)$$

Damit folgt für den Fugazitätskoeffizienten der Komponente  $i$  in der Gasphase

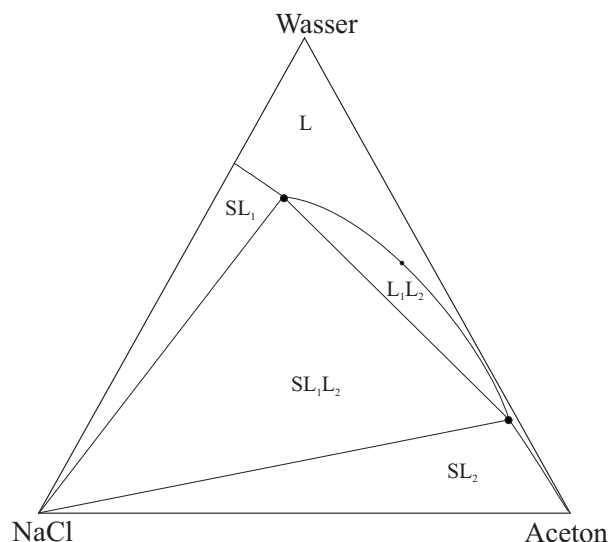
$$\ln \varphi_i = \left[ 2 \sum_j y_j B_{ij} - B \right] \cdot \frac{p}{RT} \quad (2.81)$$

Die 2. Virialkoeffizienten der reinen Komponenten  $B_{ii}$  werden mithilfe der empirischen Gleichung A.51 berechnet. Die gemischten 2. Virialkoeffizienten  $B_{ij}$  werden nach der Methode von Hayden und O’Connell [20] abgeschätzt. Weitere Einzelheiten zur Berechnung der Fugazitätskoeffizienten sind im Anhang A.11 zusammengestellt.

# 3. Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit eines Salzes in Wasser – Aceton Mischungen

## 3.1. Einführung

Ziel der experimentellen Arbeiten war die Bestimmung der Löslichkeit der einzelnen Salze Natriumchlorid und Natriumsulfat in wässrigen Acetonlösungen. Diese Angaben werden benötigt um die Gibbs'sche Transferenergie der Salze bestimmen zu können (in der Arbeit von Jödecke [2] wurde das Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht dieser Systeme gemessen). Wasser ist mit Aceton über den gesamten Konzentrationsbereich vollständig mischbar. Gibt man jedoch Salze hinzu, so kann zusätzlich zur festen Phase noch ein Flüssig – Flüssig – Phasenzерfall auftreten. Die Beschreibung des Phasenverhaltens der ternären Systeme im Fest – Flüssig – Phasengleichgewicht erfolgt durch die Bestimmung der Zusammensetzung der flüssige(n) Phase(n). Die Abbildung 3.1 zeigt qualitativ ein Phasendiagramm für das System (Natriumchlorid + Wasser + Aceton).



**Abbildung 3.1.:** Löslichkeit von Natriumchlorid in (Wasser + Aceton) bei konstanter Temperatur und konstantem Druck (qualitativ).

## 3.2. Experimentelle Vorgehensweise

Zur Herstellung der (Aceton + Wasser + Salz) Systeme wurden zunächst Stammlösungen aus Wasser und Aceton mit verschiedenen Konzentrationen angesetzt. Die Stammlösungen wurden so gewählt, dass bei der Zugabe eines Salzes verschiedene Zustandspunkte im wasserreichen, zweiphasigen Gebiet entstehen. Zusätzlich wurden noch zwei Lösungen angesetzt, die ein Dreiphasen (LLS) – Gleichgewicht mit einer aceton- und eine wasserreichen Phase liefern. Pro Messreihe (Salz und Temperatur) wurden von jeder Stammlösung drei Proben angefertigt (ca. 10 ml), zu denen Salz im Überschuss zugegeben wurde. Die Proben wurden gut durchmischt, bevor sie für 3-4 Tage in einem Thermostaten gelagert wurden. Danach wurden, mittels einer Spritze, Proben der flüssigen Phasen entnommen. Wenn zwei flüssige Phasen auftraten, wurde bei der Entnahme der Unterphase (wasserreich) beim Durchstechen der Grenzschicht in der Spritze belassene Luft durch die Kanüle gedrückt um ein Eindringen der Oberphase in die Kanüle zu verhindern. Beim Herausziehen der Kanüle nach der Probenentnahme, wurde durch leichten Druck auf den Spritzenkolben sichergestellt, dass keine Lösung aus der Oberphase in die Kanüle gesaugt wird. Die Analyse der Proben erfolgte mittels Titration. Dazu wurden die Proben weiter verdünnt. Die Verdünnung erfolgte für die wasserreiche Unterphase mit Wasser, für die acetonreiche Oberphase mit Ethanol.

Mit Natriumchlorid wurden Untersuchungen bei 293,15 K, 313,15 K und 333,15 K durchgeführt. Da Natriumsulfat in wasserreichen Lösungen bei Temperaturen unter ca. 304,04 K als Decahydrat ausfällt (vgl. Pabalan und Pitzer [21]), wurden mit diesem Salz nur Messungen bei den beiden höheren Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind im Anhang B.8 in den Tabellen B.12 und B.13 zusammen mit den Ergebnissen der Modellierung aufgelistet.

## 3.3. Verwendete Substanzen

Die Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die bei den Phasengleichgewichtsmessungen verwendeten Chemikalien. Alle Substanzen wurden wie angeliefert, d. h. ohne zusätzliche Reinigung, eingesetzt.

**Tabelle 3.1.:** Chemische Formel, Reinheit und Lieferant der verwendeten Chemikalien.

Stoff	Formel	Reinheit	Lieferant
Wasser	H <sub>2</sub> O	entionisiert	TU Kaiserslautern
Aceton	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	≥ 99,9 Mass%	Merck
Natriumchlorid	NaCl	≥ 99,5 Mass%	Merck
Natriumsulfat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	≥ 99,0 Mass%	Merck
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	≥ 99,8 Mass%	Carl Roth

## 3.4. Analysemethoden

### 3.4.1. Gefriertrocknung

Die Bestimmung des Salzgehalts einer Probe erfolgte durch Gefriertrocknung. Dazu wurden ca. 8 g Probe in eine mit ca. 20 g Wasser gefüllte Aluminiumschale eingewogen. Durch die Verdünnung mit Wasser wird zum einen die Gefrierpunktserniedrigung der Lösung verringert, zum anderen wird sichergestellt, dass beim Gefriertrocknen das Salz als feinkristallines Produkt anfällt. Die verdünnten Proben wurden mit flüssigem Stickstoff auf ca.  $-190^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und zwecks Oberflächenvergrößerung zerkleinert. Die Aluminiumschalen wurden mit einer Alufolie verschlossen. Mit einer Kanüle wurden kleine Löcher in die Folie gestoßen um Wasser und Aceton entweichen zu lassen. Anschließend wurden die Proben im Kondensatorraum eines Gefriertrockners (Fa. Amsco/Finn-Aqua, Typ Lyovac GT2) bei einem geringen Druck ( $\sim 10^{-2}$  mbar) 3 bis 4 Tage getrocknet. Die getrockneten Proben wurden entnommen und gewogen. Aus den Massen der anfangs eingewogenen Lösung und der getrockneten Probe wurde der Salzgehalt der Probe berechnet. Der dabei auftretende Fehler wird zu  $\pm 0,004$  g abgeschätzt (bei einer typischen Salzmenge von 2 g für die wasserreiche und 0,1 g für die acetonreiche Phase).

### 3.4.2. Karl-Fischer-Titration

Zur Bestimmung des Wassergehalts der acetonreichen Phase wurde die jodometrische Titration nach Karl-Fischer angewandt. Die Methode beruht auf einer Reaktion, bei der Jod mit Schwefeldioxid und Wasser zu Schwefelsäure und Jodwasserstoff umgesetzt wird



Die Wasserbestimmung erfolgte mittels eines automatischen Titrationsgeräts (KF Titrino, Fa. Metrohm, Herisau, Schweiz). Dabei wurde eine bekannte Menge der wasserhaltigen Probe in ca.  $30\text{ cm}^3$  eines speziellen Lösungsmittels (Karl-Fischer Solvent) vorgelegt. Im Titrierautomaten wurde unter ständigem Rühren in 0,1 ml-Schritten Karl-Fischer Titrat zugegeben. Ist das in der Probe vorhandene Wasser vollständig verbraucht, bleibt freies Jod in der Mischung zurück. Dies wird zur automatischen Bestimmung des Titrationsendpunktes verwendet, da freies Jod die elektrische Leitfähigkeit stark beeinflusst. Aus dem zudosierten Titervolumen wird die Wassermasse der Probe ermittelt. Dazu muss vor der Analyse, durch Versuche mit reinem Wasser, eine Titerbestimmung durchgeführt werden.

### 3.4.3. Acetonanalyse

Bei der Analyse der wasserreichen Phase des Feststoff – Flüssigkeits – Gleichgewichts, muss neben des Salzgehalts (durch Gefriertrocknen) auch der Acetongehalt bestimmt werden. Zur Analyse wurde die von Bamberger [22] beschriebene Hydroxylamin-Methode verwendet. Dabei wird einer Probe Hydroxylammoniumchlorid im Überschuss zugegeben<sup>1</sup>. Aceton wird unter Bildung von Salzsäure vollständig zu Acetonoxim umgesetzt, wobei pro Mol Aceton ein Mol Salzsäure entsteht.



Die Säurekonzentration der Probe wird durch Titration mit Natronlauge bestimmt. Die Analysen wurden mit einem Titroprozessor (Typ 702 SM Titrino; Fa. Metrohm, Herisau/Schweiz) durchgeführt. Der relative Fehler bei der Bestimmung des Acetonanteils wird von Bamberger [22] (selbst für Acetonanteile unter 0,5 Mass%) mit weniger als 1,5 % angegeben. Die Titration erfolgte in einem geschlossenen Universal-Titrationsgefäß, in das die zu untersuchende Probe eingewogen wurde. Bei der Titration wurde Natronlauge (Normalität 0,1 mol/l) mit konstantem Volumeninkrement zudosiert. Der Titroprozessor zeichnete den pH-Wert über dem zugegebenen Volumen auf und bestimmte daraus automatisch den Äquivalenzpunkt. Aus dem zudosierten Volumen der Natronlauge  $V_{\text{NaOH}}$  und der eingewogenen Probenmasse  $m_P$  folgt für den Massenanteil von Aceton in der Probe:

$$\xi_A = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot M_A \cdot N_{\text{NaOH}}}{m_P} \quad (3.3)$$

In der Gleichung 3.3 ist die Normalität der Natronlauge mit  $N_{\text{NaOH}}$  und die Molmasse von Aceton mit  $M_A$  bezeichnet.

---

<sup>1</sup>Zugegeben wird ein Gemisch aus Isopropanol und einer wässrigen, 10 masseprozentigen Hydroxylammoniumchloridlösung (Volumenverhältnis: Isopropanol/Salzlösung  $\approx 2,5/1$ )



## 4. Modellierung

### 4.1. Vorbemerkungen zur Modellierung

Zur Entwicklung eines thermodynamischen Modells ist eine umfangreiche Datenbasis erforderlich. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen basieren für das organische Lösungsmittel Methanol auf den experimentellen Arbeiten zur Löslichkeit von Kohlendioxid bzw. Ammoniak in (Wasser + Methanol) von Xia et al. [23], [24], sowie auf Untersuchungen zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht von Kohlendioxid und/oder Ammoniak in wässrig-organischen Lösungsmittelgemischen von Schäfer [3] und Jödecke [2]. Für die Modellierung der Eigenschaften von Systemen mit dem organischen Lösungsmittel Aceton wurden Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewichtsdaten von Jödecke [2] sowie die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Salzlöslichkeits- bzw. Flüssig – Flüssig – Gleichgewichtsdaten verwendet. Experimentelle Daten von Sahandzhieva [4] bilden die Grundlage der Modellierung der Eigenschaften des wässrigen Systems mit den beiden organischen Lösungsmitteln 1-Propanol und 1-Methylimidazol. Darüber hinaus wurden die (wenigen) Literaturangaben zum Phasengleichgewicht dieser Systeme verwendet sowie Angaben zur Salzlöslichkeit in den untersuchten Lösungsmittelgemischen.

Die Anpassungen erfolgen mittels eines Rechenprogramms, das es ermöglicht, Aussagen über das Phasenverhalten in chemisch reagierenden, wässrigen, salzhaltigen Lösungen mit organischen Komponenten zu machen. Dabei wird zwischen chemisch reagierenden und nicht reagierenden Systemen unterschieden. Das Lösen der Gleichgewichtsbedingungen erfolgt für chemisch reagierende Systeme oder beim Auftreten eines Flüssig – Flüssig – Phasenzarfs iterativ mit dem Newton-Verfahren. Dabei wird davon ausgegangen, dass – solange die Löslichkeitsgrenze nicht überschritten ist – Salze komplett dissoziiert vorliegen. Ist dies jedoch der Fall, wird der flüssigen Phase rechnerisch so viel Salz entzogen, bis die Sättigungskonzentration erreicht ist. Mit dieser gesättigten flüssigen Phase wird anschließend die Zusammensetzung der Dampfphase berechnet.

Die Anpassungen der verschiedenen Parameter erfolgten über die Minimierung der Funktion

$$F = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left( \frac{w_i^{exp} - w_i^{cal}}{w_i^{exp}} \right)^2} \quad (4.1)$$

wobei  $N$  die Anzahl der Messpunkte und  $w_i$  die experimentelle Größe bzw. die berechnete Zielgröße ist. Als Zielgrößen dienen beispielsweise die Salzkonzentration im Sättigungszustand (bei Salzlöslichkeitsmessungen), der Gesamt- bzw. Partialdruck (bei Gaslöslichkeits- bzw. Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewichtsmessungen) bzw. die Zusammensetzungen der flüssigen Phasen (bei Flüssig – Flüssig – Gleichgewichtsmessungen).

Die in der vorliegenden Arbeit behandelten Modellierungen von Phasengleichgewichten in Systemen aus gelösten Gasen bzw. Salzen in (Wasser + Methanol) – Gemischen, sind eine Fortführung der Arbeit von Pérez-Salado Kamps [1]. Dabei wurden zunächst die Phasengleichgewichte der ternären Systeme (Wasser + Methanol + Kohlendioxid) bzw. (Wasser + Methanol + NaCl) und deren Randsysteme modelliert. Die Modellierung der Phasengleichgewichte des Systems (Wasser + Kohlendioxid + Ammoniak + Salz) wird von Lichtfers [5] übernommen. Die für diese Systeme verwendeten Parameter sind im Anhang A.7 zusammengestellt. Die Besonderheit des hier verwendeten thermodynamischen Modells ist die Wahl des Referenzzustandes „unendlich verdünnt im Lösungsmittelgemisch“ für eine gelöste Komponente. Dabei wird bei der Modellierung ein Ansatz für die Konzentrationsabhängigkeit einiger Stoffeigenschaften bzw. Parameter benötigt. Zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit wird der Redlich-Kister Ansatz [25] verwendet. In einem binären Lösungsmittelgemisch – hier am Beispiel (Wasser + Methanol) – wird für einen konzentrationsabhängigen Parameter  $F$  folgender Ansatz gewählt:

$$F(\tilde{x}_W, \tilde{x}_M) = [\tilde{x}_W F_W + \tilde{x}_M F_M] + \tilde{x}_W \tilde{x}_M \sum_{n=0}^{\infty} A_{F,n} (\tilde{x}_W - \tilde{x}_M)^n \quad (4.2)$$

Dabei ist der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung 4.2, ein Ausdruck für einen mittleren Wert des Parameters  $F$ , basierend auf den Werten in den reinen Lösungsmitteln Wasser und Methanol ( $F_W$ ,  $F_M$ ). Der zweite Term beschreibt die Abweichung von diesem Wert mittels des Redlich-Kister Ansatzes. Mit  $\tilde{x}_M + \tilde{x}_W = 1$  lässt sich Gleichung 4.2 zu

$$F(\tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) F_W + \tilde{x}_M F_M + (1 - \tilde{x}_M) \tilde{x}_M \sum_{n=0}^{\infty} A_{F,n} (1 - 2\tilde{x}_M)^n \quad (4.3)$$

umschreiben. Für die partielle Ableitung von  $F$  nach dem Molanteil von Methanol  $\tilde{x}_M$  im Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Methanol ergibt sich

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial F}{\partial \tilde{x}_M} \right) &= F_M - F_W + (1 - 2\tilde{x}_M) \sum_{n=0}^{\infty} A_{F,n} (1 - 2\tilde{x}_M)^n \\ &\quad - 2(1 - \tilde{x}_M) \tilde{x}_M \sum_{n=1}^{\infty} n A_{F,n} (1 - 2\tilde{x}_M)^{n-1} \end{aligned} \quad (4.4)$$

## 4.2. Modellierung von Phasengleichgewichten in Systemen mit dem organischen Lösungsmittel Methanol

### 4.2.1. System $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Neben dem bereits von Pérez-Salado Kamps [1] untersuchten Einfluss des 1:1 Elektrolyt Natriumchlorid auf das Phasenverhalten von wässrigen Methanollösungen, wird in der vorliegenden Arbeit der Einfluss des 2:1 Salzes Natriumsulfat auf dieses Phasenverhalten behandelt.

Aus wässrigen Lösungen fällt Natriumsulfat unterhalb von 305,4 K als feste Phase in Form von Natriumsulfatdecahydrat und erst bei höheren Temperaturen als reines Natriumsulfat aus (vgl. Pabalan und Pitzer [21]). Solange nur geringe Mengen von Methanol (bei konstanter Temperatur) zugegeben werden, ändert sich an diesem (qualitativen) Befund nichts. Beim Überschreiten einer gewissen Methanolkonzentration allerdings kann nur noch das reine Natriumsulfat existieren, da für die Bildung einer Hydrathülle nicht mehr ausreichend Wasser zur Verfügung steht.

Um die Löslichkeit von Natriumsulfat in (Wasser + Methanol) – Gemischen beschreiben zu können, muss man deshalb die Bildung beider Salze berücksichtigen. Die Gleichgewichtsbedingung für ein Feststoff – Flüssigkeits – Gleichgewicht lautet:

$$K_{sp,\text{Na}_2\text{SO}_4}^{(m)}(T, p, \tilde{x}_M) = a_{\text{Na}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (4.5)$$

$$K_{sp,\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}^{(m)}(T, p, \tilde{x}_M) = a_{\text{Na}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{W}}^{10} \quad (4.6)$$

Die Löslichkeitskonstanten im Lösungsmittelgemisch erhält man (nach Gleichung 2.31) aus den Löslichkeitskonstanten der Salze in reinem Wasser (vgl. Anhang A.9.3) und der Gibbs'schen Transferenergie der Ionen aus reinem Wasser in das (Wasser + Methanol) – Gemisch. Die Gibbs'sche Transferenergie einer ionischen Spezies wird üblicherweise aus elektrochemischen Untersuchungen ermittelt. Da in der Literatur keine Messwerte für die elektromotorische Kraft von Sulfationen gefunden wurden, erfolgte die Bestimmung der Gibbs'schen Transferenergie für Natriumsulfat<sup>1</sup> über eine Anpassung an Salzlöslichkeitsdaten. Diese Transferenergie wurde an Messwerte für die Löslichkeit von Natriumsulfat in wässrigen Methanollösungen angepasst. In der Literatur sind Messergebnisse für die Löslichkeit von Natriumsulfat bei 283,15 K bis 376,95 K vorhanden, von denen für die Anpassungen die Angaben von Emons und Röser [26], [27], Emons et. al. [28], Meranda und Furter [29], Fleischmann und Mersmann [30] und Zhang et al. [31] bis zu einer Methanolkonzentration von etwa 55 Molprozent verwendet wurden. Da bei höheren Methanolkonzentrationen prak-

<sup>1</sup>Da Natrium- und Sulfationen immer in Kombination auftreten, ist nur eine gekoppelte Anpassung möglich.

tisch kein Salz mehr gelöst wird, wurden die Wechselwirkungsparameter der Ionen in Methanol sowie die Redlich-Kister Parameter zu Null gesetzt, so dass sich für die Konzentrationsabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter

$$\beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}^{(0)}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, W}^{(0)}(T) \quad (4.7)$$

$$\beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}^{(1)}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, W}^{(1)}(T) \quad (4.8)$$

$$\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, W}(T) \quad (4.9)$$

ergibt. Die Zahlenwerte für die Wechselwirkungsparameter in reinem Wasser sind im Anhang A.7.2.2 angegeben (siehe auch Anhang A.7.2).

Die Beschreibung dieser Daten im Rahmen der experimentellen Genauigkeit erfordert bei konstanter Temperatur eine zweiparametrische Korrelationsgleichung für die Gibbs'sche Transferenergie von Natriumsulfat.

$$\Delta_t \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{(m)}(T, \tilde{x}_M) = \tilde{x}_M \Delta_t \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4, W \rightarrow M}^{(m)}(T) + \tilde{x}_W \tilde{x}_M A_{K_{sp}, \text{Na}_2\text{SO}_4, 0} \quad (4.10)$$

Unter der Annahme, dass die Transferentropie von Natriumsulfat aus Wasser in Methanol nicht von der Temperatur abhängt, ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Gibbs'schen Transferenergie für den Transfer von Natriumsulfat aus reinem Wasser in reines Methanol:

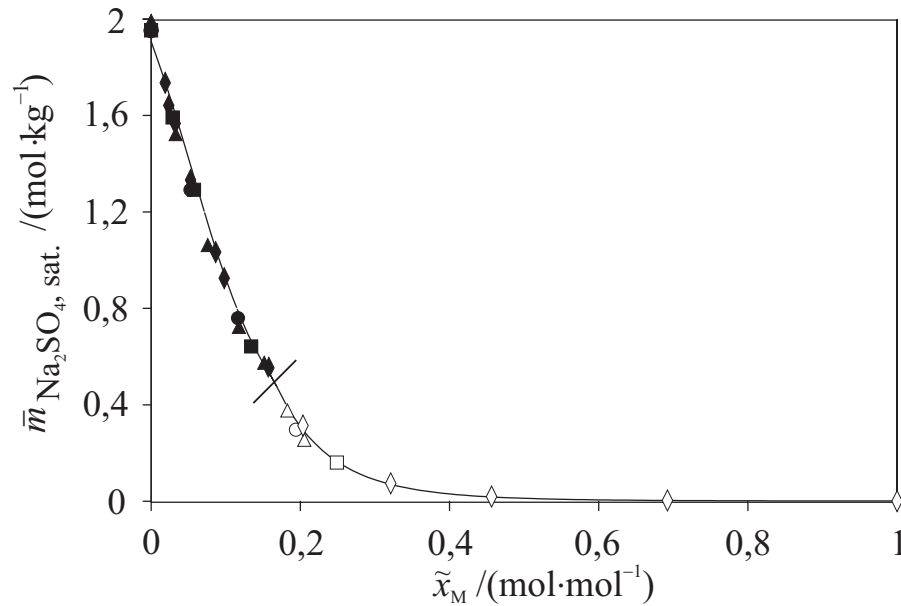
$$\Delta_t \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4, W \rightarrow M}^{(m)}(T) = \Delta_t \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4, W \rightarrow M}^{(m), 0} - \Delta_t S_{\text{Na}_2\text{SO}_4, W \rightarrow M}^{(m)}(T - T^\circ) \quad (4.11)$$

Die Anpassung liefert die Zahlenwerte<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} \Delta_t \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4, W \rightarrow M}^{(m), 0} &= 49,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_t S_{\text{Na}_2\text{SO}_4, W \rightarrow M}^{(m)} &= -238,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ A_{K_{sp}, \text{Na}_2\text{SO}_4, 0} &= 33,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Die Abbildung 4.1 zeigt den Vergleich der mit der Korrelation berechneten Löslichkeit von Natriumsulfat in wässrigen Methanollösungen mit Messwerten bei  $T^\circ = 298,15 \text{ K}$ . Die Löslichkeit von Natriumsulfat in wässrigen Methanollösungen kann mit dem Modell gut korreliert werden. Auch der Ausfall von Natriumsulfatdecahydrat wird beschrieben. Der eingezeichnete Strich bei einer Methanolkonzentration von  $\tilde{x}_M \approx 0,166$  kennzeichnet den Übergang von Natriumsulfatdecahydrat zu Natriumsulfat in der festen Phase. Diese berechnete Konzentration gibt den in den Experimenten beobachteten Übergang bei 298,15 K gut wieder. In der Tabelle 4.1 sind die mitt-

<sup>2</sup>Da für die Betrachtung von chemisch reagierenden Systemen die Transferenergien der Ionen benötigt werden, werden die Werte für das Sulfation unter Verwendung der angepassten Daten und der Literaturdaten von Kalidas et al. [32] und Hefter et al. [33] (vgl. Anhang A.10) für das Natriumion bestimmt.



**Abbildung 4.1.:** Löslichkeit von Natriumsulfat in (Wasser + Methanol) bei 298,15 K. Salzausfall:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (gefüllte Symbole),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (leere Symbole): ( $\blacklozenge, \diamond$ ) Emons und Röser [26], ( $\blacksquare, \square$ ) Emons und Röser [27], ( $\bullet, \circ$ ) Emons et al. [28], ( $\blacktriangle, \triangle$ ) Zhang et al. [31], (—) Korrelation.

leren Abweichungen in der pauschalen Salzmolalität zwischen Rechnung und den zur Korrelation verwendeten experimentellen Daten zusammengestellt. Die relativen Abweichungen betragen etwa 6 %, die absoluten Abweichungen etwa  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

**Tabelle 4.1.:** Löslichkeit von Natriumsulfat in wässrigen Methanollösungen mit Methanolkonzentrationen  $\tilde{x}_M < 0,55$ . Vergleich der Korrelation mit experimentellen Ergebnissen.

Referenz	$T$ K	$N$	$\bar{\delta}_{rel}(\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4})$ %	$\bar{\delta}_{abs}(\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4})$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
[26]	283,15 – 328,15	39	6,3	0,013
[27]	283,15 – 328,15	17	4,4	0,035
[28]	298,15 – 328,15	7	4,9	0,040
[29]	348,95 – 376,95	8	20,1	0,070
[30]	313,15	13	6,6	0,014
[31]	293 – 308	15	6,0	0,035

Mit der angepassten Transferenergie kann der Einfluss von Natriumsulfat auf das Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht von (Wasser + Methanol) untersucht werden. Die von Jödecke [2] angegebenen Messwerte für das Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht dieses Systems können damit sehr gut vorhergesagt werden. Die mittlere

relative Abweichung beträgt für den Gesamtdruck 2,2 % und für den Molanteil von Methanol in der Gasphase 5,9 % (vgl. Anhang B.1 und C.1). Außer den Messwerten von Jödecke [2], wurde in der Literatur nur noch eine weitere isobare Messreihe von Meranda und Furter [29] zu diesem System gefunden. Bei diesen Messungen war die flüssige Phase mit Natriumsulfat gesättigt. Für den Gesamtdruck und den Methanolanteil in der Gasphase ergeben sich (bei Vorgabe des Drucks und der Zusammensetzung der flüssigen Phase) Abweichungen zwischen Rechen- und Messwerten von 11 % bzw. 1,6 %.

#### 4.2.2. System $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$

Ausgehend von den experimentell bestimmten Gaslöslichkeitsdaten von Jödecke [2], wurde mit dem Modell der Einfluss der starken Elektrolyte Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat auf die Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Methanollösungen behandelt.

##### NaCl

Im ersten Schritt wurde der (Gesamt-)Druck über Lösungen aus (Wasser + Methanol + Kohlendioxid + Natriumchlorid) nur mit den bekannten Wechselwirkungsparametern in reinem Wasser, zu Null gesetzten Wechselwirkungsparametern in reinem Methanol und der Annahme einer linearen Konzentrationsabhängigkeit, berechnet. Dabei zeigte sich, dass diese Näherung zu guten Ergebnissen führt. Die mittlere relative Abweichung für den Gesamtdruck beträgt 4,6 %. Allerdings liefern die Vorhersagen keinen Salzausfall, der in den Messungen bei Methanolkonzentrationen von  $\tilde{x}_M \approx 0,75$  beobachtet wurde. Um das Auftreten der festen Phase (und auch den Druckverlauf noch besser) beschreiben zu können, wurden Anpassungsrechnungen für Wechselwirkungsparameter in reinem Methanol durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass ein binärer Wechselwirkungsparameter zwischen Kohlendioxid und dem Chloridion in reinem Methanol ausreicht, um sowohl den Salzausfall gut beschreiben zu können als auch den mittleren relativen Fehler im Gesamtdruck (auf 3,6 %) zu reduzieren:

$$\beta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+}^{(0)}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \beta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, W}^{(0)}(T) \quad (4.12)$$

$$\beta_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-}^{(0)}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \beta_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-, W}^{(0)}(T) + \tilde{x}_M \beta_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-, M}^{(0)} \quad (4.13)$$

$$\mu_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{Cl}^-}(\tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \mu_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, W} \quad (4.14)$$

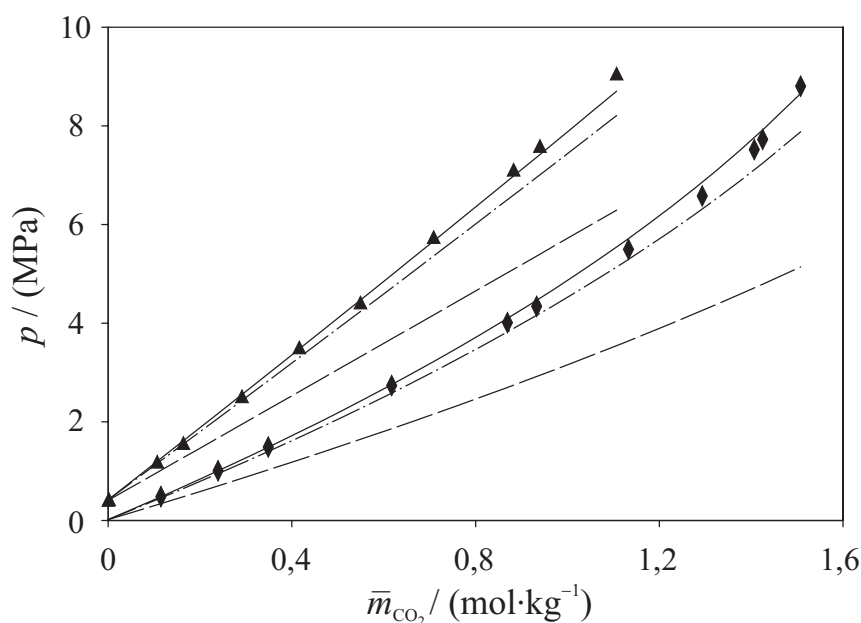
Mit dem angepassten binären Wechselwirkungsparameter zwischen Kohlendioxid und dem Chloridion in Methanol

$$\beta_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-, M}^{(0)} = 0,005583$$

und den im Anhang A.7.3.1 angegebenen Parametern in reinem Wasser. Weitere Angaben zu den verwendeten Wechselwirkungsparametern zwischen Salzionen und

gelösten Gasen sind im Anhang A.7.3 aufgeführt. Die Ergebnisse der Korrelation sind tabellarisch in der Tabelle B.2 und graphisch in den Abbildungen C.4 bis C.9 dargestellt.

In der Abbildung 4.2 erkennt man den durch die Zugabe von Natriumchlorid verursachten Effekt des Aussalzens. Sowohl bei den Vorhersagen als auch bei der Korrelation wird der Salzeinfluss auf die Löslichkeit von Kohlendioxid deutlich. Dieser nimmt mit steigender Methanolkonzentration ab, da immer weniger Salz gelöst werden kann.



**Abbildung 4.2.:** Gesamtdruck im System Wasser + Methanol + Kohlendioxid + Natriumchlorid bei  $\tilde{x}_M \approx 0,249$ ,  $\tilde{m}_{\text{NaCl}} = 2,034 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : ( $\blacklozenge$ )  $T \approx 313,7 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle$ )  $T \approx 395,0 \text{ K}$ ; (—) Korrelation; (---) Vorhersage; (- · -) salzfreies Lösungsmittel.

Die Kohlendioxidkonzentration bei der Natriumchlorid ausfällt, wird dabei entweder sehr gut vorhergesagt oder sie ist nur geringfügig niedriger als in den Experimenten beobachtet (vgl. Abbildungen C.8 und C.9). Da jedoch die im Experiment ausgefallenen Salzmengen sehr gering waren, kann es sein, dass ein Salzausfall übersehen wurde.

### $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Auch bei der Zugabe von Natriumsulfat liefert die Vorhersage des Modells gute Ergebnisse bei der Beschreibung des Gesamtdrucks. Der mittlere relative Fehler beträgt 4,5 %. Allerdings wird schon bei deutlich niedrigerer Salzkonzentration (als im Experiment beobachtet) der Ausfall einer festen Phase vorhergesagt. Um sowohl die Druckverläufe als auch das Auftreten einer festen Phase (experimentell wurde in den untersuchten Konzentrationsbereichen kein Salzausfall beobachtet) in Einklang brin-

gen zu können, wurde eine Parameteranpassung durchgeführt. Auch im System mit Natriumsulfat zeigt sich, dass ein konstanter Zahlenwert für den binären Parameter für die Wechselwirkungen zwischen Kohlendioxid und dem Sulfation in reinem Methanol ausreicht,

$$\beta_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}, M}^{(0)} = -0,26222$$

um sowohl den Beginn des Salzausfalls zu höheren Salzkonzentrationen zu verschieben als auch den Gesamtdruck gut zu beschreiben. Die Ergebnisse der Korrelation sind tabellarisch in der Tabelle B.3 und graphisch in den Abbildungen C.10 und C.11 dargestellt. Für das System (Wasser + Methanol + Kohlendioxid + Natriumsulfat) wird mit den konzentrationsabhängigen Wechselwirkungsparametern (vgl. auch Anhang A.7.3 und A.7.3.1)

$$\beta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+}^{(0)}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \beta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, W}^{(0)}(T) \quad (4.15)$$

$$\beta_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}}^{(0)}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \beta_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}, W}^{(0)}(T) + \tilde{x}_M \beta_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}, M}^{(0)} \quad (4.16)$$

$$\mu_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}(\tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \mu_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, W} \quad (4.17)$$

der Gesamtdruck mit einem Fehler von 4,1 % wiedergegeben. Des Weiteren wird nur für zwei Messreihen ein Ausfall von festem Natriumsulfat vorhergesagt (vgl. Abbildung C.11).

### 4.2.3. System $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$

Zur Modellierung der Löslichkeit von Ammoniak in Methanol wird – neben den Wechselwirkungsparametern zur Berechnung der Aktivität von Methanol und Wasser – noch die Henry'sche Konstante  $\hat{H}_{\text{NH}_3, M}$  sowie bei Betrachtung hoher Drücke zusätzlich das partielle molare Volumen  $v_{\text{NH}_3, M}^\infty$  von Ammoniak in Methanol bei unendlicher Verdünnung benötigt. Da für beide Größen keine Literaturangaben gefunden wurden, wurden sie aus Gaslöslichkeitsmessungen von Schäfer et al. [34] und Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewichtsmessungen von Schäfer [3] im Temperaturbereich zwischen 313,75 K und 395,0 K bestimmt. Diese Korrelation wurde anschließend verwendet, um in der Literatur gefundene Messdaten von Inomata et al [35], Preuss [36], Döering [37], Kudo und Torimuri [38], Xien et al. [39] und Feng et al. [40] nachzurechnen.

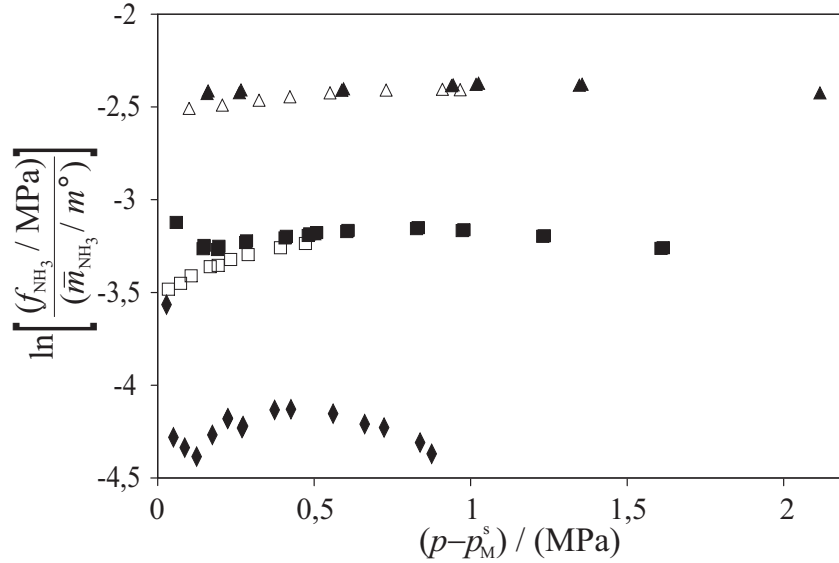
Die Henry'sche Konstante wird durch Extrapolation

$$\ln \hat{H}_{\text{NH}_3, M}^{(m)}(T) = \lim_{p \rightarrow p_M^s} \ln \left[ \frac{f_{\text{NH}_3}(T, p, y_{\text{NH}_3})}{m_{\text{NH}_3}/m^\circ} \right] \quad (4.18)$$

bestimmt. Dazu muss die Zusammensetzung der Gasphase nicht explizit bekannt sein. Sie kann durch einen Iterationsprozess unter Verwendung der Gleichgewichtsbe-



dingung 2.20 und der Aktivität (vgl. Gleichung 2.76) bestimmt werden (siehe Pérez-Salado Kamps [1]), wobei die Wechselwirkungsparameter des Pitzer Ansatzes zu Null gesetzt werden. In der Abbildung 4.3 sind die Ergebnisse dieser Auswertung dargestellt. Man erkennt, dass eine zuverlässige Extrapolation aufgrund der Streuung der Messwerte schwierig ist. Diese Unsicherheit vergrößert sich noch, wenn zusätzlich Literaturdaten für die Auswertung verwendet werden. Aus diesem Grund werden die



**Abbildung 4.3.:** Löslichkeit von Ammoniak in Methanol: Auswertung der Messwerte von Schäfer et al. [34]: (◆)  $T = 313,75$  K; (■)  $T = 354,35$  K; (▲)  $T = 395,0$  K und Schäfer [3]: (□)  $T = 354,35$  K; (△)  $T = 395,0$  K zur Bestimmung der Henry'schen Konstanten.

Ergebnisse nur als Startwerte für eine simultane Anpassung der Henry'schen Konstanten, des partiellen molaren Volumens und der Wechselwirkungsparameter verwendet. Diese Anpassung erfolgt an Messwerte für den Gesamtdruck und liefert einen Satz von Parametern, mit denen sich die Ergebnisse bis zu sehr hohen Ammoniakkonzentrationen ( $66 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) im Rahmen der Messgenauigkeit wiedergeben lassen.<sup>3</sup> Betrachtet man allerdings die Zahlenwerte für das partielle molare Volumen, so stellt man fest, dass es ein negatives Vorzeichen und einen großen absoluten Wert aufweist. So ergibt sich bei 353 K für das partielle molare Volumen von Ammoniak in Methanol ein Wert von  $v_{\text{NH}_3,M}^\infty = -876,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . In reinem Wasser erhält man mit der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methode von Brelvi und O'Connell [41]<sup>4</sup> bei der gleichen Temperatur einen Wert von ca.  $32 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dieser große Unter-

<sup>3</sup>Die Parameter sind:  $\ln [\hat{H}_{\text{NH}_3,M}^{(m)}(T)/\text{MPa}] = 5,5689 - 3162,61/(T/\text{K})$ ;  $\beta_{\text{NH}_3,\text{NH}_3,M}^{(0)}(T) = 0,01193$ ;  $\mu_{\text{NH}_3,\text{NH}_3,\text{NH}_3,M} = -0,00007475$ ;  $v_{\text{NH}_3,M}^\infty(T) / (\text{cm}^3/\text{mol}) = -2954,53 + 5,8875 \cdot (T/\text{K})$

<sup>4</sup>mit den charakteristischen Größen von Edwards et al. [11] (vgl. Anhang A.5)

schied legt den Schluss nahe, dass die aus der Korrelation folgenden Parameter nicht thermodynamisch korrekt, sondern rein numerische Ergebnisse der Anpassung sind.

Aus diesem Grund wurde eine weitere Anpassung unternommen, bei der das partielle molare Volumen von Ammoniak in Methanol zu Null gesetzt wurde. Damit liefert die Anpassung folgende Parameter:

$$\begin{aligned}\ln \left[ \hat{H}_{\text{NH}_3, M}^{(m)}(T) / \text{MPa} \right] &= 5,36125 - \frac{3113,48}{(T/\text{K})} \\ \beta_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, M}^{(0)}(T) &= 0,002229 + \frac{3,7229}{(T/\text{K})} \\ \mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{NH}_3, M}(T) &= -0,00071762 + \frac{0,1817}{(T/\text{K})} \\ v_{\text{NH}_3, M}^{\infty} &= 0\end{aligned}$$

Mit diesem Parametersatz werden die Messwerte bis zu Ammoniakkonzentrationen von etwa  $25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  sehr gut beschrieben. So beträgt der mittlere relative Fehler für den Gesamtdruck über den ammoniakalischen Methanollösungen<sup>5</sup> nur 2,4 % und für die Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewichtsmessungen nur 0,8 % (siehe Abbildungen C.12 und C.13 sowie die Tabellen B.4 und B.5). Bei höheren Ammoniakkonzentrationen hingegen liefert die Korrelation falsche Ergebnisse, da z. B. der Gesamtdruck bei weiterer Ammoniakzugabe sinkt. Da das Ziel der Modellierungsarbeiten ist, das thermodynamische Modell an Gaslöslichkeitsdaten in wässrig-organischen Systemen mit und ohne Salze zu testen, ist eine korrekte Beschreibung bis zu Gasmolalitäten von 25 ausreichend, da die Behandlung so hoher Gasbeladungen nicht Ziel der Arbeit war. Aus diesem Grund wurde nur der zweite Parametersatz weiter verwendet.

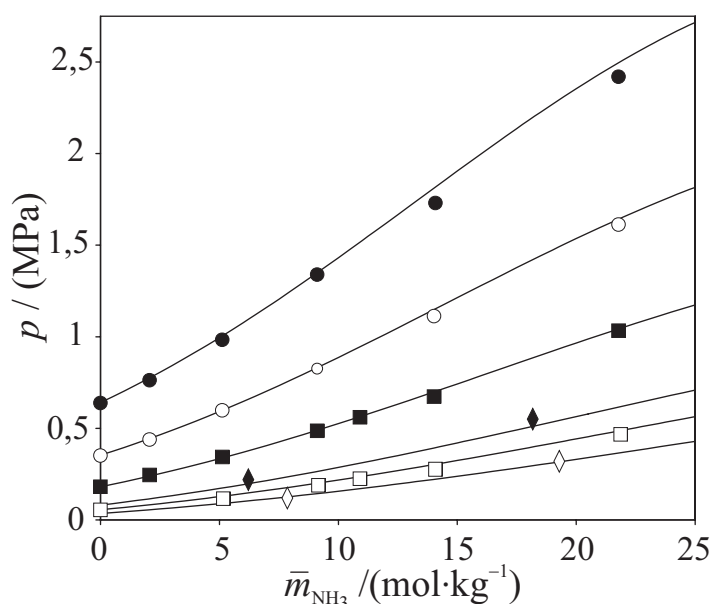
**Tabelle 4.2.:** Vergleich der Korrelation mit experimentellen Ergebnissen der Gaslöslichkeit von Ammoniak in Methanol mit  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \leq 25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Referenz	$N$	$T$ K	$\bar{\delta}_{rel}(p)$ %
Inomata et al. [35]	4	313–333	5,7
Preuss [36]	21	323–393	3,2
Doering [37]	4	253	70
Kudo und Toriumi [38]	15	273–293	18
Xien et al. [39]	12	303–363	29
Feng et al. [40]	4	283–293	14

---

<sup>5</sup>für die Messpunkte mit Ammoniakkonzentrationen bis zu  $25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

Von den Literaturdaten für das System Ammoniak + Methanol befinden sich nur wenige Angaben von Inomata et al. [35], Preuss [36] und Xien et al. [39] im Temperaturbereich in dem die Anpassung vorgenommen wurde. Für die vier Datenpunkte von Inomata et al. [35] ergibt sich ein mittlerer relativer Fehler im Gesamtdruck von 5,7 % und für die Messreihen von Preuss [36] von 3,2 %. Die Daten von Xien et al. [39] weichen um ca. 30 % von den Korrelationsergebnissen ab. Dies dürfte primär auf die Qualität dieser experimentellen Ergebnisse zurückzuführen sein. Die übrigen Quellen berichten Messdaten nur bei niedrigeren als den bei der Korrelation berücksichtigten Temperaturen. Trotzdem werden die Messwerte von Kudo und Toriumi [38] und Feng et al. [40] bei Temperaturen von 273 K bis 293 K mit einem Fehler von 18 % bzw. 14 % noch befriedigend vorhergesagt. Für die Messwerte von Doering [37] bei 253 K beträgt der Fehler jedoch 70 %.



**Abbildung 4.4.:** Löslichkeit von Ammoniak in Methanol. Vergleich von Messwerten aus der Literatur mit Korrelationsergebnissen: ( $\diamond$ )  $T = 313,05$  K; ( $\blacklozenge$ )  $T = 332,15$  K Inomata et al. [35] und ( $\square$ )  $T = 323,15$  K; ( $\blacksquare$ )  $T = 353,15$  K; ( $\circ$ )  $T = 373,15$  K; ( $\bullet$ )  $T = 393,15$  K Preuss [36].

#### 4.2.4. System $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$

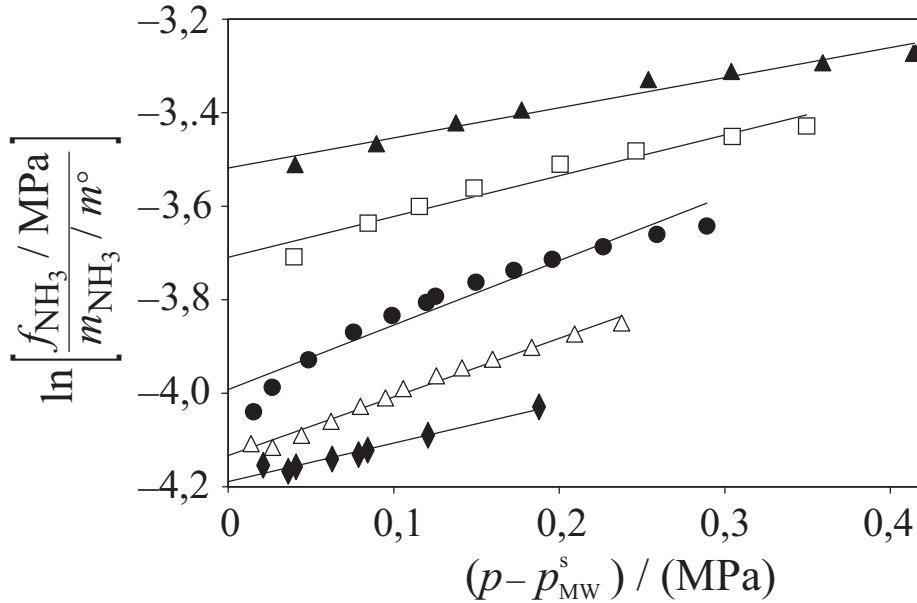
Ausgehend von den binären Randsystemen Wasser + Ammoniak bzw. Methanol + Ammoniak wird die Löslichkeit von Ammoniak in Mischungen beider Lösungsmittel beschrieben. Da keine weiteren Literaturdaten für dieses System gefunden wurden, erfolgt die Modellierung ausschließlich basierend auf den Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewichtsmessdaten von Schäfer [3], der den Gesamtdruck sowie die Zusammensetzung der Gasphase bei drei Temperaturen (313 K, 353 K und 393 K) und fünf

Lösungsmittelzusammensetzungen ( $\tilde{x}_M = 0,05, 0,25, 0,5, 0,75$  und  $0,95$ ) bei Drücken bis 1,6 MPa gemessen hat. Für die Modellierung werden die gleichen Größen wie im vorherigen Kapitel benötigt. Diese Größen sind von der Zusammensetzung der wässrigen Methanollösung abhängig. Die Konzentrationsabhängigkeit wird mittels des Redlich-Kister Ansatzes beschrieben.

Die Henry'sche Konstante von Ammoniak im Lösungsmittelgemisch (Wasser + Methanol) wird durch Extrapolation

$$\ln \left[ \hat{H}_{\text{NH}_3}^{(m)}(T, \tilde{x}_M) \right] = \lim_{p \rightarrow p_{\text{MW}}^s} \ln \left[ \frac{f_{\text{NH}_3}(T, p, y_j)}{m_{\text{NH}_3}/m^\circ} \right] \quad (4.19)$$

bestimmt. Dabei wird für die zwei Wechselwirkungsparameter ( $\beta_{\text{NH}_3, \text{NH}_3}^{(0)}, \mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{NH}_3}$ ) und für  $v_{\text{NH}_3}^\infty$  ein linearer Verlauf zwischen den Werten in den reinen Lösungsmitteln Wasser und Methanol angenommen. Die Ergebnisse dieser Extrapolation sind in der Abbildung 4.5 dargestellt.



**Abbildung 4.5.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Lösungen von Methanol. Ermittlung der Henry'schen Konstanten von Ammoniak in den Lösungsmittelgemischen aus Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K: ( $\blacklozenge$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,05$ ; ( $\triangle$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,25$ ; ( $\bullet$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,5$ ; ( $\square$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,75$ ; ( $\blacktriangle$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,95$ ; (—) Extrapolation.

Man erkennt, dass auch hier die Ergebnisse der Extrapolation aufgrund von experimentellen Unsicherheiten streuen, wodurch eine zuverlässige Bestimmung der Henry'schen Konstanten schwierig wird. Aus diesem Grund wurden die ermittelten Werte (wie bei der Löslichkeit von Ammoniak in Methanol) als Startwerte für eine simultane Anpassung (zusammen mit der Konzentrationsabhängigkeit von  $\beta_{\text{NH}_3, \text{NH}_3}^{(0)}$  und

$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{NH}_3}$ ) an die Messwerte verwendet. Die Anpassung zielte darauf ab, den relativen mittleren Fehler im Gesamtdruck zu minimieren. Das beste Ergebnis (mit möglichst wenigen angepassten Parametern) lieferte folgender Parametersatz:

$$\ln \left[ \hat{H}_{\text{NH}_3}^{(m)}(T, \tilde{x}_M) \right] = (1 - \tilde{x}_M) \ln \left[ \hat{H}_{\text{NH}_3, W}^{(m)}(T) \right] + \tilde{x}_M \ln \left[ \hat{H}_{\text{NH}_3, M}^{(m)}(T) \right] + (1 - \tilde{x}_M) \tilde{x}_M A_{\ln \left[ \hat{H}_{\text{NH}_3}^{(m)}(T) \right], WM, 0}(T) \quad (4.20)$$

$$v_{\text{NH}_3}^\infty(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) v_{\text{NH}_3, W}^\infty(T) \quad (4.21)$$

$$\beta_{\text{NH}_3, \text{NH}_3}^{(0)}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \beta_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, W}^{(0)}(T) + \tilde{x}_M \beta_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, M}^{(0)}(T) + (1 - \tilde{x}_M) \tilde{x}_M A_{\beta_{\text{NH}_3, \text{NH}_3}^{(0)}, WM, 0}(T) \quad (4.22)$$

$$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{NH}_3}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{NH}_3, W}(T) + \tilde{x}_M \mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{NH}_3, M}(T) + (1 - \tilde{x}_M) \tilde{x}_M A_{\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{NH}_3}, WM, 0} \quad (4.23)$$

Mit folgenden Zahlenwerten für die drei Redlich-Kister Parameter

$$A_{\ln \left[ \hat{H}_{\text{NH}_3}^{(m)}(T) \right], WM, 0}(T) = 2,1625 - \frac{975,8}{(T/\text{K})}$$

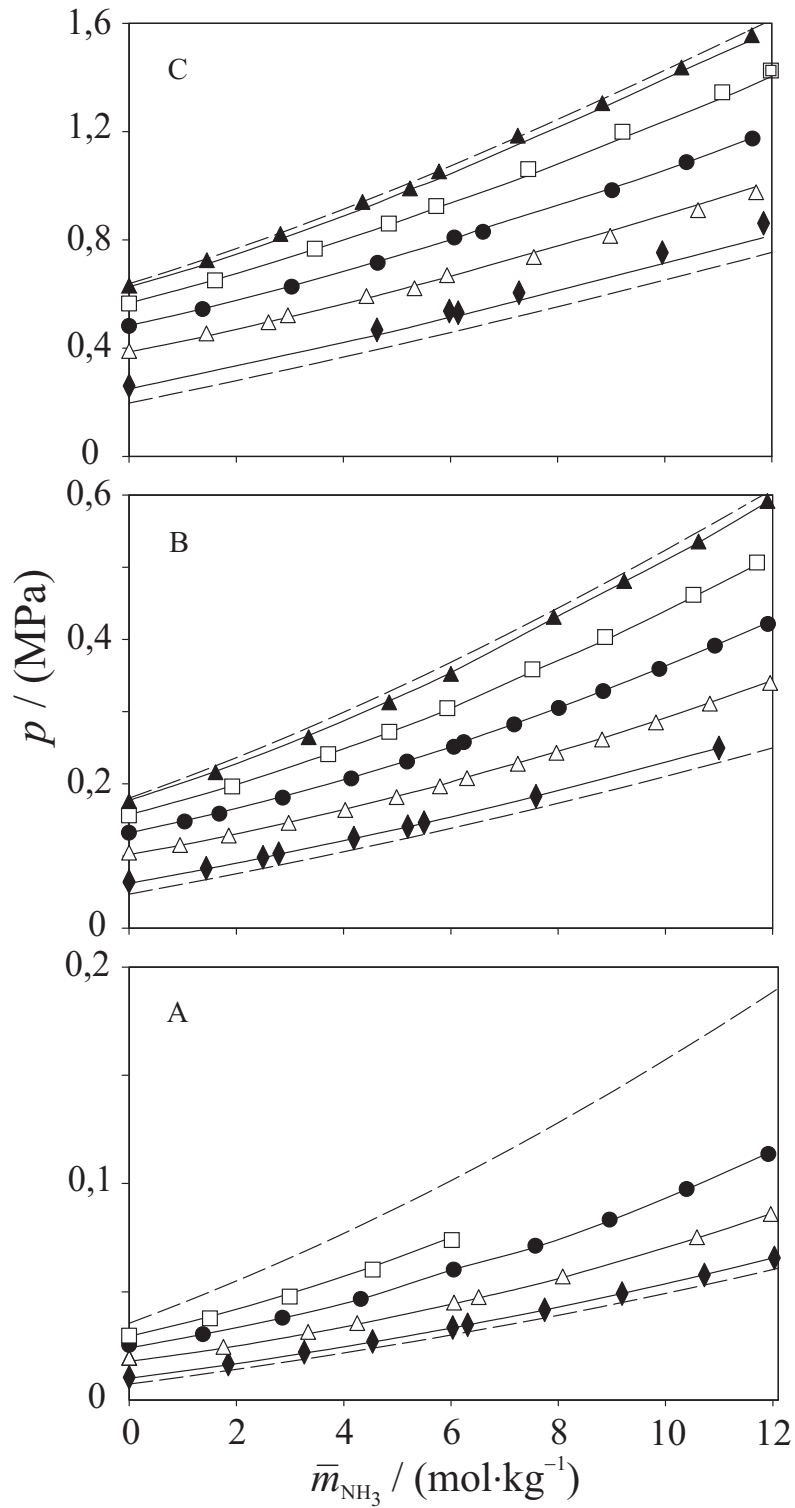
$$A_{\beta_{\text{NH}_3, \text{NH}_3}^{(0)}, WM, 0}(T) = -0,9211 + \frac{45,69}{(T/\text{K})}$$

$$A_{\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{NH}_3}, WM, 0} = 0,0004464.$$

Mit dieser Korrelation lassen sich die Messwerte im Rahmen der Messgenauigkeit beschreiben. In der Tabelle 4.3 sind die relativen mittleren Fehler bei der Wiedergabe des Gesamtdruckes, sowie der Partialdrücke angegeben. Die mittlere Abweichung im Gesamtdruck beträgt für alle Temperaturen immer weniger als 2 %. Für die Partialdrücke ergeben sich zum Teil deutlich größere Werte, die jedoch auf Abweichungen in Messbereichen zurückzuführen sind, in denen die Partialdrücke sehr gering sind.

**Tabelle 4.3.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Lösungen von Methanol: Vergleich der Korrelation mit experimentellen Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewichtsdaten von Schäfer [3] im System Wasser + Methanol + Ammoniak.

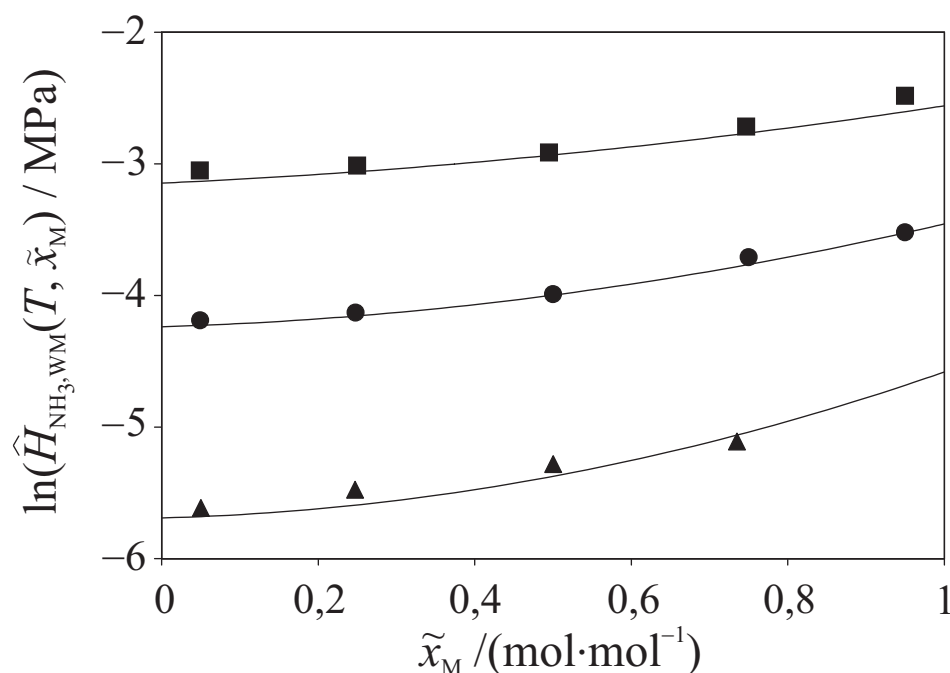
$T$ K	$N$	$\bar{\delta}_{rel}(p_W)$ %	$\bar{\delta}_{rel}(p_M)$ %	$\bar{\delta}_{rel}(p_{\text{NH}_3})$ %	$\bar{\delta}_{rel}(p)$ %
313	29	45,4	9,9	12,5	1,05
353	50	12,0	4,7	5,2	0,54
393	41	19,1	9,0	17,3	1,79



**Abbildung 4.6.:** Gesamtdruck im System Wasser + Methanol + Ammoniak bei (A)  $T \approx 313$  K, (B)  $T \approx 353$  K, (C)  $T \approx 393$  K. Messwerte von Schäfer [3]: ( $\blacklozenge$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,05$ ; ( $\triangle$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,25$ ; ( $\bullet$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,5$ ; ( $\square$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,75$ ; ( $\blacktriangle$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,95$ ; (—) Korrelation; (- - -) Korrelation wasser- bzw. methanolfrei.

Die Gesamtdruckverläufe sind in der Abbildung 4.6 dargestellt (vgl. auch Tabelle B.6 sowie die Abbildungen C.14 bis C.27). Gut zu erkennen ist die Abhängigkeit der Gaslöslichkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels. Im Gegensatz zu Kohlendioxid wird Ammoniak mit steigendem Methanolgehalt immer schlechter gelöst.

Die Abbildung 4.7 zeigt einen Vergleich der mit Gleichung 4.20 berechneten Henry'schen Konstanten und den aus der Gleichung 4.19 erhaltenen Zahlenwerten (vgl. Abbildung 4.5). Die mittlere Abweichung zwischen den aus beiden Ansätzen erhaltenen Henry'schen Konstanten beträgt lediglich 1,5 %.



**Abbildung 4.7.:** Henry'sche Konstante für die Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Lösungen von Methanol: Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Auswertungen: a) Auswertung der Messwerte von Schäfer [3] mit Gleichung 4.19 (vgl. Abbildung 4.5): (▲)  $T \approx 313 \text{ K}$ ; (○)  $T \approx 353 \text{ K}$ ; (■)  $T \approx 393 \text{ K}$ ; b) (—) Korrelation (aus Gleichung 4.20).

#### 4.2.5. System $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$

Der Einfluss eines starken Elektrolyts (Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat) auf die Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Lösungen von Methanol wurde von Schäfer [3] experimentell untersucht. In der Literatur wurden keine weiteren Angaben gefunden. Die Daten von Schäfer [3] werden zu einer Validierung des thermodynamischen Modells verwendet.

### NaCl

Basierend auf der Modellierung des Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewichts der ternären Randsysteme (Wasser + Ammoniak + Natriumchlorid) und (Wasser + Methanol + Ammoniak) kann der Druckverlauf im quaternären System (Wasser + Methanol + Ammoniak + Natriumchlorid) vorhergesagt werden. Dabei wird für die Wechselwirkungsparameter zwischen den Salzionen und Ammoniak eine lineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches angenommen. Für die konzentrationsabhängigen Wechselwirkungsparameter ergibt sich somit

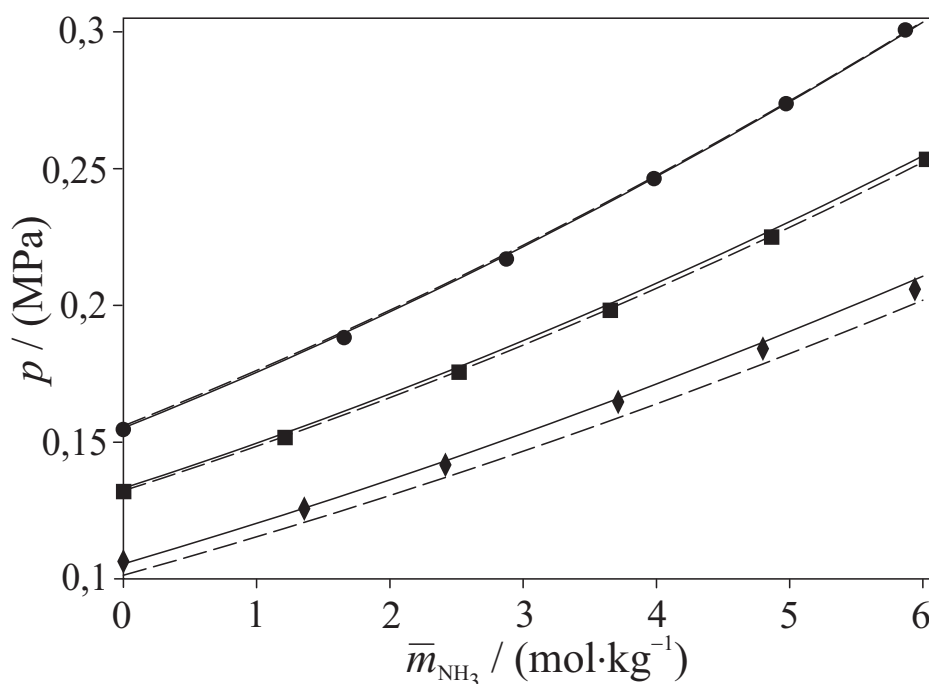
$$\beta_{\text{NH}_3, \text{Na}^+}^{(0)}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \beta_{\text{NH}_3, \text{Na}^+, W}^{(0)}(T) \quad (4.24)$$

$$\beta_{\text{NH}_3, \text{Cl}^-}^{(0)}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \beta_{\text{NH}_3, \text{Cl}^-, W}^{(0)}(T) \quad (4.25)$$

$$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{Na}^+}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{Na}^+, W}(T) \quad (4.26)$$

$$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{Cl}^-}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{Cl}^-, W}(T) \quad (4.27)$$

mit den im Anhang A.7.3.2 angegebenen Parametern in reinem Wasser und den im Anhang A.7.3 erläuterten Annahmen zu den Wechselwirkungsparametern zwischen gelösten Gasen und Salzionen.



**Abbildung 4.8.:** Löslichkeit von Ammoniak in natriumchloridhaltigen, wässrigen Lösungen von Methanol. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] für den Gesamtdruck bei  $T \approx 353$  K mit Vorhersage: (◆)  $\tilde{x}_M \approx 0,25$ ,  $\bar{m}_{\text{NaCl}} = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; (■)  $\tilde{x}_M \approx 0,5$ ,  $\bar{m}_{\text{NaCl}} = 0,73 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; (●)  $\tilde{x}_M \approx 0,75$ ,  $\bar{m}_{\text{NaCl}} = 0,26 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; (—) Vorhersage; (---) salzfreie Lösung.



Man erkennt in der Abbildung 4.8 den durch die Zugabe von Natriumchlorid verursachten Effekt des Aussalzens, d. h. zum Lösen der gleichen Menge Ammoniak wird in der salzhaltigen Lösung ein im Vergleich zur salzfreien Lösung größerer Gesamtdruck benötigt. Dieser Aussalzeffekt nimmt mit steigender Methanolkonzentration ab, da immer weniger Salz gelöst werden kann. Die Abweichungen zwischen Mess- und Rechenwerten betragen für den Gesamtdruck 1,0 %, für die Partialdrücke 14,3 % (Ammoniak), 9,7 % (Wasser) und 6,3 % (Methanol). Testrechnungen zeigten, dass auch durch die Berücksichtigung weiterer Wechselwirkungsparameter zwischen Ammoniak und Natriumchlorid in Methanol nur geringfügige Verbesserungen zu erzielen sind.

Die Ergebnisse der Korrelation für das System Wasser + Methanol + Ammoniak + Natriumchlorid sind tabellarisch in der Tabelle B.7 und graphisch in den Abbildungen C.28 bis C.34 dargestellt.

### **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Der Einfluss der Zugabe von Natriumsulfat auf die Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Lösungen von Methanol wurde analog zum Vorgehen bei Natriumchlorid approximiert. Damit erhält man für das System Wasser + Methanol + Ammoniak + Natriumsulfat folgende konzentrationsabhängige Wechselwirkungsparameter:

$$\beta_{\text{NH}_3, \text{Na}^+}^{(0)}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \beta_{\text{NH}_3, \text{Na}^+, W}^{(0)}(T) \quad (4.28)$$

$$\beta_{\text{NH}_3, \text{SO}_4^{2-}}^{(0)}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \beta_{\text{NH}_3, \text{SO}_4^{2-}, W}^{(0)}(T) \quad (4.29)$$

$$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{Na}^+}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{Na}^+, W}(T) \quad (4.30)$$

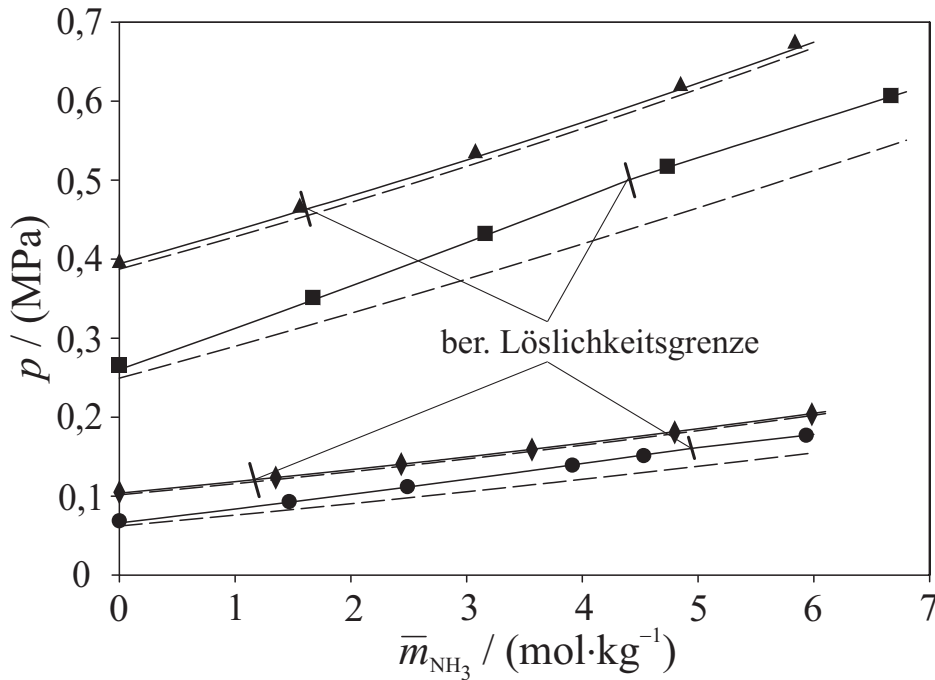
$$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{SO}_4^{2-}}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{SO}_4^{2-}, W}(T) \quad (4.31)$$

$$\mu_{\text{NH}_3, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \mu_{\text{NH}_3, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, W}(T) \quad (4.32)$$

Mit den im Anhang A.7.3.2 angegebenen Parametern in reinem Wasser.

Die Abbildung 4.9 zeigt für den Gesamtdruck einen Vergleich zwischen den Messwerten von Schäfer [3] und den Vorhersagen des Modells. Die mittleren Abweichungen der Rechenwerte von den Messwerten betragen für den Gesamtdruck 0,9 %, für die Partialdrücke 24,4 % (Ammoniak), 7,9 % (Wasser) bzw. 9,6 % (Methanol). Im Gegensatz zu den Messreihen mit Natriumchlorid, sagt das Modell bei den untersuchten Natriumsulfatkonzentrationen den Ausfall eines Salzes voraus. Dieser wurde bei den experimentellen Untersuchungen nicht bemerkt.

Die Ergebnisse der Korrelation für das System Wasser + Methanol + Ammoniak + Natriumsulfat sind tabellarisch in der Tabelle B.8 und graphisch in den Abbildungen C.35 bis C.38 dargestellt.



**Abbildung 4.9.:** Löslichkeit von Ammoniak in natriumsulfathaltigen, wässrigen Lösungen von Methanol. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] für den Gesamtdruck mit Vorhersagen: (●)  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,05$ ,  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \approx 0,88 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; (◆)  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,25$ ,  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \approx 0,15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; (■)  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,05$ ,  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \approx 1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; (▲)  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,25$ ,  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \approx 0,15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; (—) Vorhersage; (---) salzfreie Lösung.

#### 4.2.6. System $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$

Die simultane Löslichkeit von Ammoniak und Kohlendioxid in wässrigen Methanol-Lösungen wurde von Schäfer [3] experimentell untersucht. Darüber hinaus wurden in der Literatur keine weiteren Angaben gefunden.

Im Gegensatz zu den hier zuvor untersuchten Systemen spielen beim simultanen Lösen von Kohlendioxid und Ammoniak chemische Reaktionen eine große Bedeutung. Für Wasser als Lösungsmittel wurde dieses System ausgiebig untersucht (Müller [42], Göppert [43], Kurz [7], Weyrich [44], Lichtfers [5]) und das Phasengleichgewicht erfolgreich modelliert.

Zur Beschreibung der chemischen Gleichgewichtskonstanten im Lösungsmittelgemisch Methanol + Wasser (vgl. Gleichung 2.35) werden Zahlenwerte für die Gibbs'sche Transferenergien beim Übergang von reinem Wasser zur Mischung aus Wasser und Methanol der an den Reaktionen beteiligten Komponenten benötigt. In der Literatur sind für diese Gibbs'sche Transferenergien nur sehr wenige Messwerte zu finden. Kalidas et al. [32] und Hefter et al. [33] haben diese Messwerte zusammengefasst. Mit den von diesen Arbeiten angegebenen Werten wurden die Verläufe der Gibbs'schen

Transferenergien für die Ionen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{H}^+$  korreliert. Für die gelösten Gase Ammoniak und Kohlendioxid wurden die Gibbs'schen Transferenergien aus den Henry'schen Konstanten im Lösungsmittelgemisch Wasser + Methanol berechnet (vgl. Pérez-Salado Kamps [1] für Kohlendioxid sowie die Kapitel 4.2.3 und 4.2.4 für Ammoniak).

Die Gibbs'schen Transferenergien der übrigen Ionen ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{NH}_2\text{COO}^-$ ) wurden, wie die Wechselwirkungsparameter zwischen den gelösten Spezies im Lösungsmittelgemisch, an experimentelle Daten für das im Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht angepasst. Die Anpassung erfolgte an die gemessenen Gesamtdrucke, da diese im Vergleich zu den gemessenen Partialdrücken eine deutlich geringere Messunsicherheit aufweisen (vgl. Schäfer [3]). Die Zahlenwerte für alle verwendeten Gibbs'schen Transferenergien sind im Anhang A.10 zusammengefasst.

Da die Zusammensetzung der flüssigen Phase nicht in Form von Speziesverteilungen bekannt ist<sup>6</sup>, sind die aus der Anpassung resultierenden Speziesverteilungen nur Vorhersagen. Sie können eventuell erheblich von den tatsächlichen Verteilungen abweichen.

Der Pitzer Ansatz für Lösungsmittelgemische enthält eine große Anzahl temperaturabhängiger binärer und ternärer Wechselwirkungsparameter. Um die Wahl der anzupassenden Parameter einzugrenzen, wurden folgende Annahmen getroffen:

- Alle Parameter für Wechselwirkungen an denen  $\text{H}^+$  oder  $\text{OH}^-$  Ionen beteiligt sind, werden aufgrund der geringen Konzentration dieser Ionen vernachlässigt.
- Parameter für Wechselwirkungen an denen  $\text{CO}_3^{2-}$  Ionen in reinem Methanol beteiligt sind, werden aufgrund der geringen Konzentration dieser Ionen zu Null gesetzt.
- Die ionenstärkeabhängigen Wechselwirkungsparameter  $\beta_{i,j}^{(1)}$  werden in reinem Methanol zu Null gesetzt, da der Einfluss der Ionenstärke bei geringem Wassergehalt vernachlässigbar gering ist.
- Alle Redlich-Kister Parameter für die Wechselwirkungsparameter wurden als temperaturunabhängig angenommen.

Um die Messwerte für den Druck gut beschreiben zu können, wird eine große Anzahl von Parametern benötigt. Die unbekannten Gibbs'schen Transferenergien und Wechselwirkungsparameter wurden in umfangreichen Parameterstudien simultan an die von Schäfer [3] gemessenen Gesamtdrucke angepasst.

Für die Transferenergien, die wichtig für die chemischen Gleichgewichtskonstanten im Lösungsmittelgemisch sind, wurde nur der erste Redlich-Kister Parameter angepasst, so dass die Verläufe mit der Gleichung

$$\Delta_t \mu_i^{(m)}(T, \tilde{x}_M) = \tilde{x}_M \cdot \Delta_t \mu_{i,W \rightarrow M}^{(m)}(T) + (1 - \tilde{x}_M) \tilde{x}_M A_{\Delta_t \mu_{i,0}^{(m)}}(T) \quad (4.33)$$

---

<sup>6</sup>experimentell bestimmt wurde nur die pauschale Zusammensetzung der Phasen

beschrieben werden. Die Temperaturabhängigkeit des Parameters  $\Delta_t\mu_{i,W\rightarrow M}^{(m)}$  wird durch

$$\Delta_t\mu(T) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = a + b \cdot \left( \frac{T}{\text{K}} - 298,15 \right) \quad (4.34)$$

und des Parameters  $A_{\Delta_t\mu_i^{(m)},0}$  durch

$$A_{\Delta_t\mu_i^{(m)},0} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = c + \frac{d}{(T/\text{K})} \quad (4.35)$$

beschrieben. Die bei der Anpassung erhaltenen Zahlenwerte sind in der Tabelle 4.4 angegeben.

**Tabelle 4.4.:** Zahlenwerte für die Korrelation der Gibbs'schen Transferenergie (vgl. Gleichungen 4.34 und 4.35).

Spezies	$\Delta_t\mu_{i,W\rightarrow M}$		$A_{\Delta_t\mu_i^{(m)},0}$	
	a	b	c	d
$\text{OH}^-$	10000,00	30,00	—	—
$\text{HCO}_3^-$	8627,95	18,71	45594	$-1885,5 \cdot 10^4$
$\text{CO}_3^{2-}$	59969,22	45,85	$-80553,63$	—
$\text{NH}_2\text{COO}^-$	9699,81	22,70	20586,63	—

Die angepassten Parameter für Wechselwirkungen zwischen den aus den Reaktionen von Ammoniak mit Kohlendioxid resultierenden Ionen wurden mit dem Redlich-Kister Ansatz ausgehend von den Wechselwirkungsparametern in reinem Wasser (vgl. Anhang A.7.1.3) modelliert, z. B. für  $\beta_{ij}^{(0)}$ :

$$\beta_{ij}^{(0)}(T, \tilde{x}_M) = (1 - \tilde{x}_M) \beta_{ij,W}^{(0)} + \tilde{x}_M \beta_{ij,M}^{(0)} + (1 - \tilde{x}_M) \tilde{x}_M A_{\beta_{ij}^{(0)}}(T) \quad (4.36)$$

Die Temperaturabhängigkeit des ersten Redlich-Kister-Parameters wurde (wie bei den Gibbs'schen Transferenergien oder für die Pitzer Parameter) beschrieben, z. B. für  $A_{\beta_{ij}^{(0)}}$

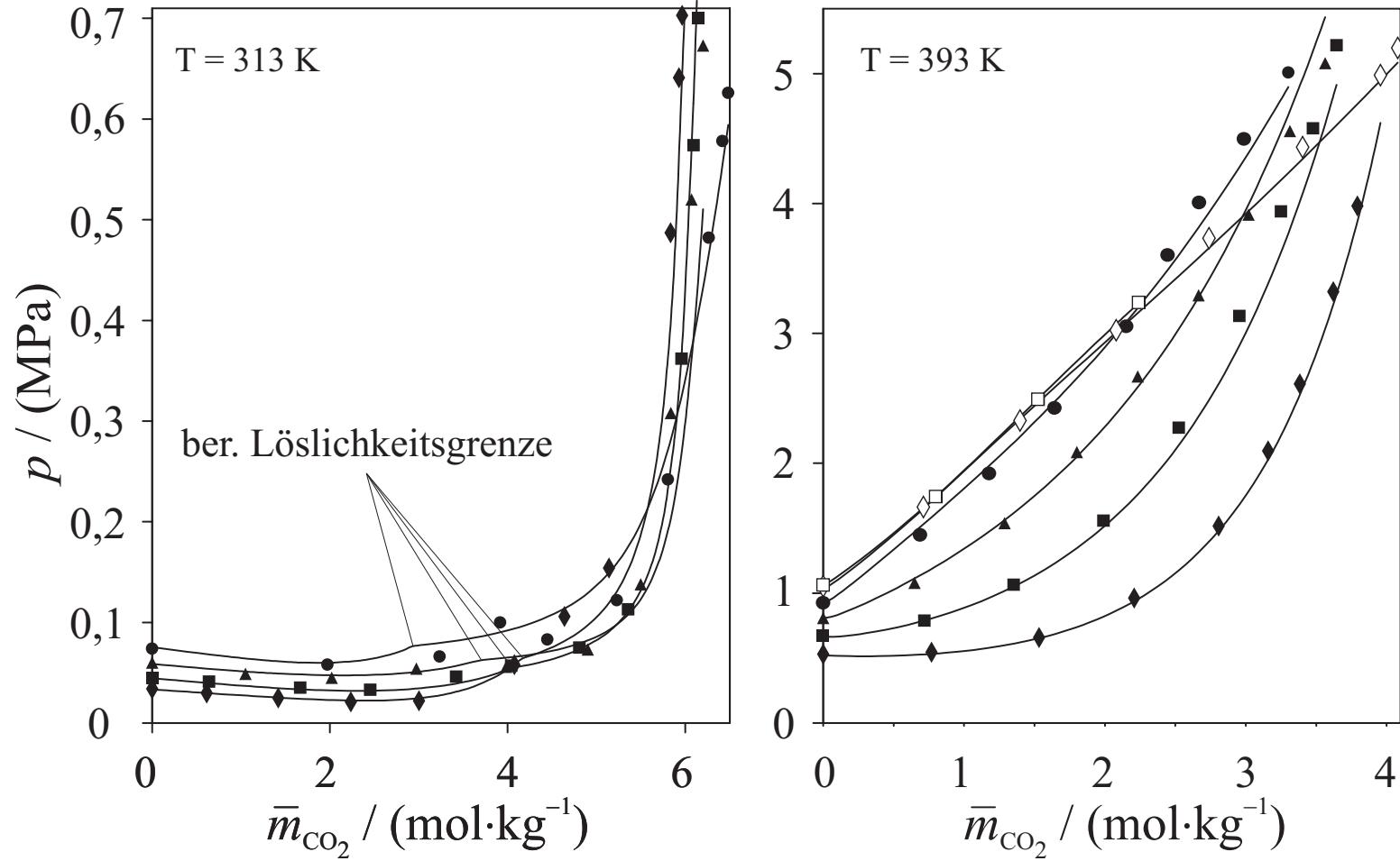
$$A_{\beta_{ij}^{(0)}}(T) = a + \frac{b}{(T/\text{K})}. \quad (4.37)$$

Die Zahlenwerte sind in der Tabelle 4.5 angegeben. Die mit diesen Parametern berechneten Drücke sind graphisch im Anhang C.6 (in den Abbildungen C.39 bis C.69) und tabellarisch im Anhang B.6 (in der Tabelle B.9) zusammen mit den Messwerten dargestellt.

Vom Modell wird das Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht beim simultanen Lösen von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen im gesamten experimentell untersuchten Konzentrationsbereich gut wiedergegeben. Wie man aus der Abbildung 4.10 erkennen kann, wird der für das chemische Lösen von Kohlendioxid in ammoniakalischen Lösungen typische Druckverlauf gut beschrieben. Mit steigender Temperatur und steigendem Methanolgehalt nehmen die chemischen Effekte ab. Die daraus resultierenden Druckverläufe näherten sich qualitativ dem Verlauf beim physikalischen Lösen an. Bei 313 K sagt das Modell den Ausfall von Ammoniumhydrogencarbonat voraus. In der Tabelle 4.6 sind die Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Drücken aufgelistet.

**Tabelle 4.5.:** Zahlenwerte für die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter nach Gleichung 4.37 im System (Wasser + Methanol + Ammoniak + Kohlendioxid).

Parameter	a	b
$\beta_{\text{NH}_3, \text{HCO}_3^-, M}^{(0)}$	−0,13902	32,473
$\beta_{\text{NH}_3, \text{NH}_2\text{COO}^-, M}^{(0)}$	−0,22404	97,987
$\beta_{\text{CO}_2, \text{NH}_2\text{COO}^-, M}^{(0)}$	0,23770	−121,13
$\beta_{\text{CO}_2, \text{NH}_3, M}^{(0)}$	0,8868	−361,6
$A_{\beta_{\text{NH}_3, \text{CO}_3^{2-}}, 0}^{(0)}$	−0,2944	—
$A_{\beta_{\text{NH}_4^+, \text{CO}_3^{2-}}, 0}^{(0)}$	0,574	—
$\mu_{\text{CO}_2, \text{HCO}_3^-, \text{NH}_4^+, M}$	0,04215	−12,767
$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_2\text{COO}^-, \text{NH}_4^+, M}$	0,07605	−27,173
$\mu_{\text{CO}_2, \text{NH}_2\text{COO}^-, \text{NH}_4^+, M}$	0,02068	−4,471
$\mu_{\text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{NH}_3, M}$	−0,01524	−7,787
$A_{\mu_{\text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{NH}_3}, 0}$	0,04959	—



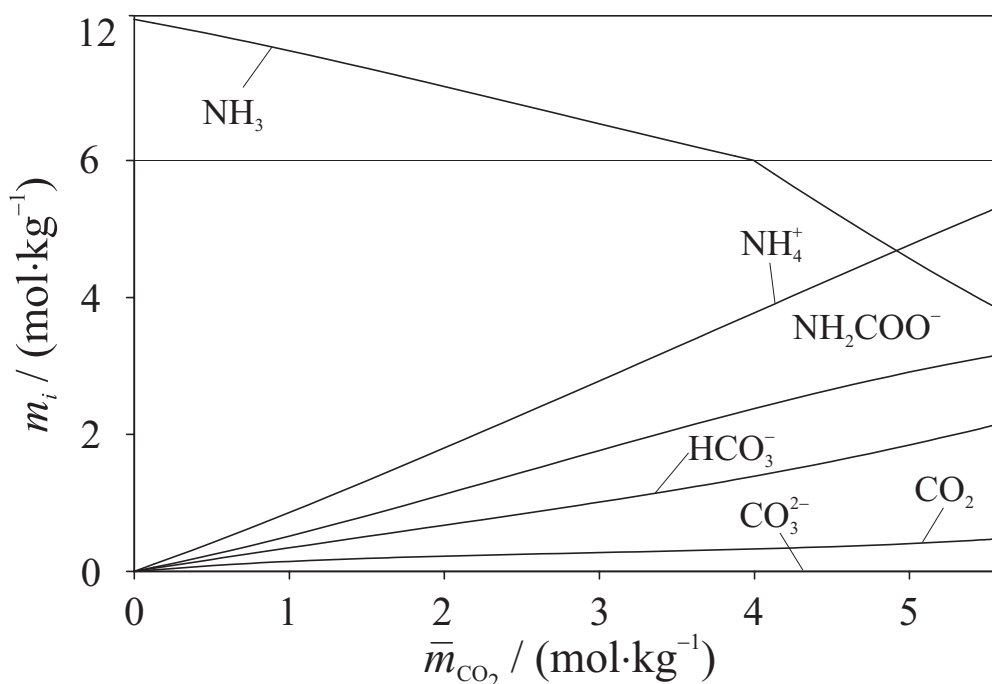
**Abbildung 4.10.:** Einfluss der Temperatur auf die simultane Löslichkeit von Ammoniak und Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von Methanol. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] mit  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  bei  $T \approx 313 \text{ K}$  (links) und bei  $T \approx 393 \text{ K}$  (rechts) mit den Korrelationsergebnissen: (♦)  $\tilde{x}_M \approx 0,05$ ; (■)  $\tilde{x}_M \approx 0,25$ ; (▲)  $\tilde{x}_M \approx 0,5$ ; (●)  $\tilde{x}_M \approx 0,75$ ; (◇)  $\tilde{x}_M \approx 0,95$ ; (□)  $\tilde{x}_M \approx 1,0$ ; (—), Korrelation.

**Tabelle 4.6.:** Simultane Löslichkeit von Ammoniak und Kohlendioxid in wässrigen Methanollösungen: Vergleich der Korrelation mit experimentellen Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewichtsdaten von Schäfer [3].

$T$ K	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol/kg)	$p_{\text{max}}$ MPa	$N$	$\bar{\delta}_{\text{rel}}(p_W)$ %	$\bar{\delta}_{\text{rel}}(p_M)$ %	$\bar{\delta}_{\text{rel}}(p_{\text{NH}_3})$ %	$\bar{\delta}_{\text{rel}}(p_{\text{CO}_2})$ %	$\bar{\delta}_{\text{rel}}(p)$ %
313	6	0,703	38	24,4	12,5	75,5	17,6	9,5
	12	0,638	28	20,5	11,6	65,2	37,8	23,2
353	6	0,696	43	12,9	4,2	14,9	13,0	3,3
	12	5,370	54	26,9	10,1	50,2	14,0	2,8
393	6	5,218	42	16,1	14,4	25,4	8,6	3,5
	12	5,314	53	19,6	24,8	25,3	8,2	3,6

Die mittlere Abweichung zwischen den Rechenwerten und den experimentellen Ergebnissen für den Gesamtdruck beträgt 6,4 %. Die größten Abweichungen treten bei 313 K in dem Konzentrationsbereich auf, in dem das Modell einen Salzausfall vorhersagt. Insbesondere bei der Messreihen mit einer pauschalen Ammoniakkonzentration von  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 12 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Für das methanolfreie System beruht die verwendete Modellierung von Lichtfers [5] bei dieser Temperatur auf Parametern, die an Messwerte von Kurz et al. [15] angepasst wurden. Gemessen wurde bei einer pauschalen Ammoniakkonzentration von  $11,8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  bis zu einer pauschalen Kohlendioxidkonzentration von  $9,7 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Verhältnis  $\bar{m}_{\text{CO}_2}/\bar{m}_{\text{NH}_3} = 0,82$ ). Die Messungen für die methanolhaltigen Systeme erfolgten bei pauschalen Methanolgehalten von  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 12 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  jedoch bis zu einem Kohlendioxid – Ammoniakverhältnis von 0,95 ( $\tilde{x}_M = 0,05$ ) bzw. 0,9 ( $\tilde{x}_M = 0,05$ ). Die großen Abweichungen treten bei hohen Kohlendioxidkonzentrationen auf (vgl. Abbildungen C.40 und C.42), was aufgrund der Parameteranpassung im methanolfreien System nicht verwunderlich ist. Betrachtet man nur die Messpunkte, an denen kein Salzausfall vorhergesagt wird, so beträgt die mittlere Abweichung im Gesamtdruck nur 3,6 %. Damit liefert die Modellierung Ergebnisse, die mit denen der Modellierung von Lichtfers [5] für die Löslichkeit von Ammoniak und Kohlendioxid im reinen Lösungsmittel Wasser vergleichbar sind (mittleren Fehler im Gesamtdruck: ca. 4 %).

Die Abbildung 4.11 zeigt eine typische berechnete Speziesverteilung in der flüssigen Phase beim simultanen Lösen von Ammoniak und Kohlendioxid in einer wässrigen Methanollösung ( $\tilde{x}_M = 0,75$ ;  $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 12 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $T = 353 \text{ K}$ ). Man erkennt, dass im Vergleich zu reinem Wasser bereits bei geringen Konzentrationen Kohlendioxid in deutlichem Umfang auch physikalisch gelöst wird. Die vorhergesagten Ionenkonzentrationen sind sehr hoch. Die Genauigkeit der Vorhersage für die Speziesverteilung kann wegen fehlenden experimentellen Daten nicht bewertet werden.



**Abbildung 4.11.:** Vorhersage für die Zusammensetzung der flüssigen Phase des Systems (Wasser + Methanol + Ammoniak + Kohlendioxid) bei 353 K,  $\tilde{x}_M = 0,75$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} = 12 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

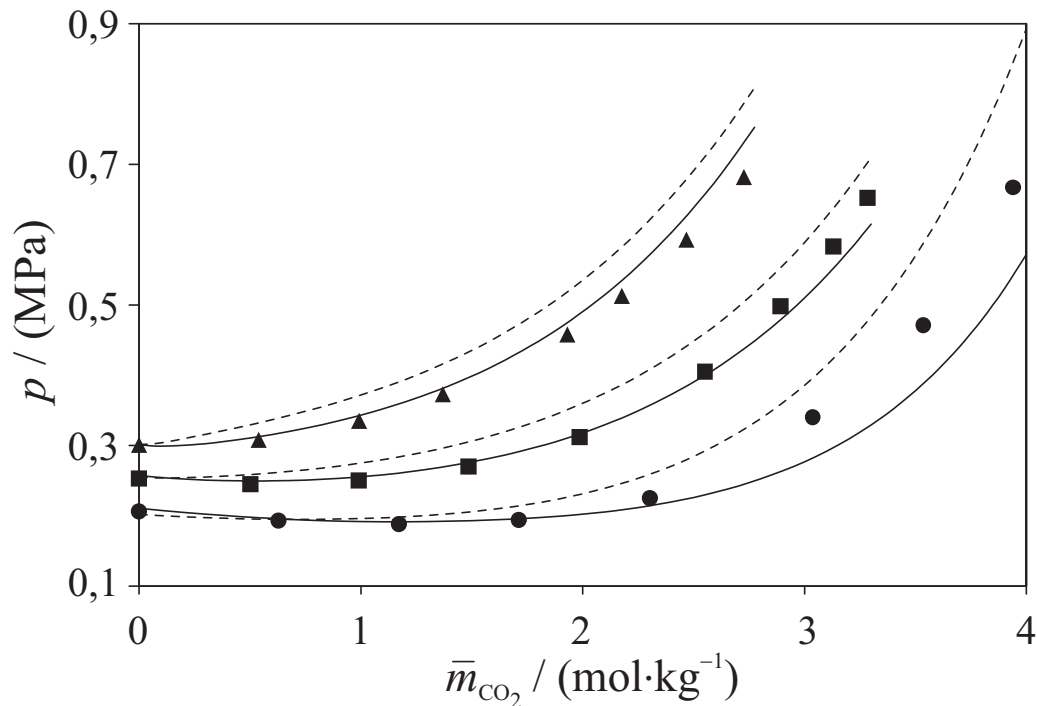
#### 4.2.7. System $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$

Basierend auf der Modellierung für das System (Wasser + Methanol + Ammoniak + Kohlendioxid) wurde getestet, ob das Modell den Einfluss der Zugabe eines starken Elektrolyten auf das Phasengleichgewicht beschreiben kann. In der Literatur wurden – außer den schon zuvor erwähnten Messwerten von Schäfer [3] – keine weiteren Messwerte gefunden. Es wurden keine weiteren Wechselwirkungsparameter angepasst, sondern nur Vorhersagen zum Salzeinfluss mit den Messwerten von Schäfer [3] für die Salze Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat verglichen. Die Partial- und Gesamtdrucke sind tabellarisch im Anhang B.7 (in den Tabellen B.10 und B.11) und graphisch im Anhang C.7 (in den Abbildungen C.70 bis C.80) dargestellt.

##### NaCl

In der Abbildung 4.12 sind drei typische Druckverläufe bei der Zugabe von Natriumchlorid zum chemisch reagierenden System (Wasser + Methanol + Ammoniak + Kohlendioxid) bei 353 K gezeigt. Bei geringen Kohlendioxidkonzentrationen führt das Salz zu einer Druckerhöhung, dem sogenannten Aussalzen. Nimmt jedoch die Kohlendioxidmenge zu, so kehrt sich dieser Effekt um. Das Salz beeinflusst das chemische Gleichgewicht des Systems in der Art, dass ein geringer Teil des insgesamt vorhandenen Kohlendioxid physikalisch (also molekular) gelöst wird.





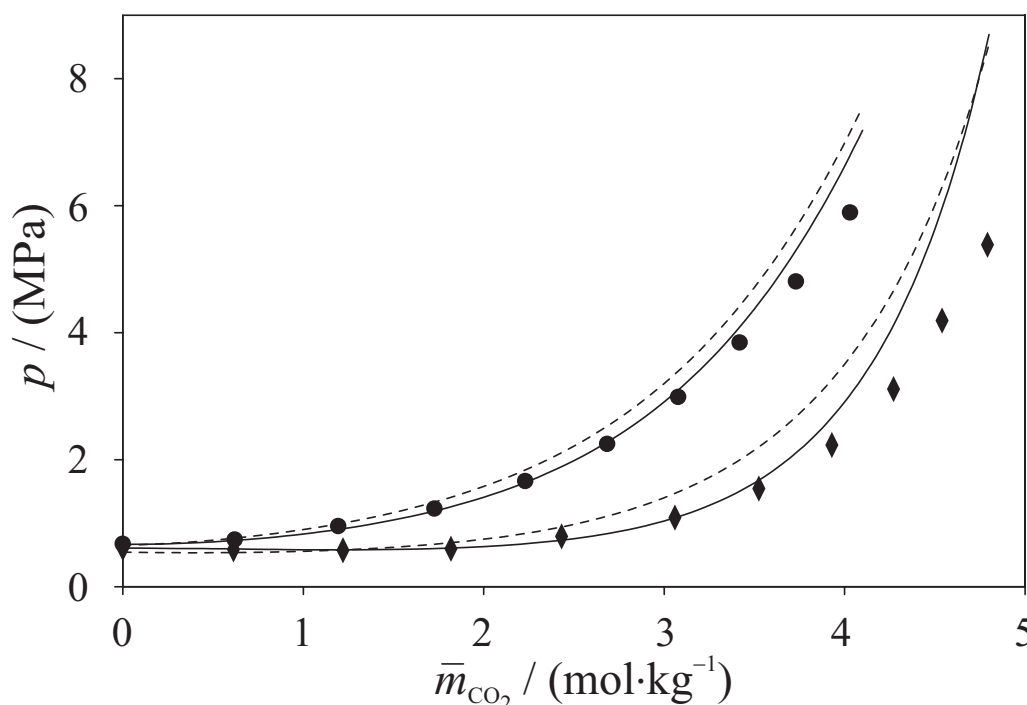
**Abbildung 4.12.:** Einfluss von Natriumchlorid auf die simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 6,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $\tilde{x}_M = 0,246$ ,  $\bar{m}_{\text{NaCl}} = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; (■)  $\tilde{x}_M = 0,5$ ,  $\bar{m}_{\text{NaCl}} = 0,733 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; (▲)  $\tilde{x}_M = 0,747$ ,  $\bar{m}_{\text{NaCl}} = 0,255 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; (---) Korrelation salzfrei; (—) Vorhersage.

Dadurch nimmt der Druck ab, das Gas wird „eingesalzen“. Dieser Effekt ist umso stärker, je mehr Salz gelöst ist. Der Effekt ist aus früheren Untersuchungen (Bieling et al. [17], Kurz et al. [16] und Pérez-Salado Kamps et al. [45]) in methanolfreien, wässrigen Lösungen bekannt. Er nimmt mit steigendem Methanolgehalt ab, da weniger Salz gelöst werden kann. Bei der Zugabe von Natriumchlorid sagt das Modell bei vier Messreihen bei hohen Kohlendioxidkonzentrationen den Ausfall von festem Natriumhydrogencarbonat voraus (vgl. Abbildungen C.70, C.71, C.73 und C.75 im Anhang C.7). Dies wurde bei den Messungen nicht beobachtet.

Der mittlere relative Fehler im Gesamtdruck ist mit 5,7 % für eine reine Vorhersage gut. Die größten Abweichungen treten bei hohen Kohlendioxidgehalten auf. Wie man an den Abbildungen C.70, C.71 und C.73 erkennen kann, wird für diese Messreihen der Einfluss des Einsalzeffekts (bei großen Kohlendioxidgehalten) überschätzt, d. h. der berechnete Druck ist niedriger als der gemessene. Bei den übrigen Messreihen sind die berechneten Drücke höher als die gemessenen.

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

In der Abbildung 4.13 sind zwei typische Beispiele für Druckverläufe bei der Zugabe von Natriumsulfat zum chemisch reagierenden System (Wasser + Methanol + Ammoniak + Kohlendioxid) bei 393 K dargestellt. Bei geringen Kohlendioxidkonzentrationen führt das Salz (wie im System mit Natriumchlorid) zu einer Druckerhöhung. Auch hier schneiden sich die Druckverläufe von salzfreiem und salzhaltigem System, so dass die Löslichkeit von Kohlendioxid bei höheren Konzentrationen durch das Salz erhöht wird. Bei den natriumsulfathaltigen Systemen tritt ein weiterer Effekt auf.



**Abbildung 4.13.:** Einfluss von Natriumsulfat auf die simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 6,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (◆)  $\tilde{x}_M = 0,05$ ,  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; (●)  $\tilde{x}_M = 0,246$ ,  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; (– –) Korrelation salzfrei; (—) Vorhersage.

Dort sagt das Modell im kohlendioxidfreien System einen Salzausfall voraus, der bei Zugabe von Kohlendioxid verschwindet. Das chemisch reagierende System löst demnach mehr Salz. Die Menge an ausfallendem Salz ist für die Messungen mit einem Methanolgehalt von  $\tilde{x}_M \approx 0,05$  groß (bei  $T \approx 353$  K ca.  $0,15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $T \approx 393$  K ca.  $0,32 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), wohingegen die ausgefallenen Salzmenge bei  $\tilde{x}_M \approx 0,25$  sehr gering sind (weniger als  $0,08 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Es kann nicht geklärt werden, ob ein Salzausfall in den Experimenten stattgefunden hat (und nicht beobachtet bzw. bemerkt worden ist). Der mittlere relative Fehler für den Gesamtdruck beträgt 8,6 %. Die größten

Abweichungen treten bei hohen Kohlendioxidgehalten auf. Dort wird der Einfluss des Salzes auf den Druckverlauf nicht wie bei Natriumchlorid überschätzt, sondern unterschätzt. Die in den Messungen beobachtete, vom Salz verursachte Abnahme des Drucks ist größer als die vorhergesagte Abnahme.

Es ist prinzipiell möglich, durch Anpassung von Wechselwirkungsparametern zwischen den Ionen gelöster Salze und den im chemisch reagierenden System gebildeten Ionen, die Druckverläufe noch besser zu beschreiben. Aufgrund der wenigen Messwerte sowie der reinen Vorhersage der sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen wurde darauf verzichtet. Das Modell ist jedoch auch ohne solche Parameter in der Lage, den Einsalzeffekt korrekt vorherzusagen, was eine wesentliche Erkenntnis der vorliegenden Arbeit darstellt.

### 4.3. Modellierung von Phasengleichgewichten in Systemen mit dem organischen Lösungsmittel Aceton

Von Jödecke [2] wurden Messungen zur Löslichkeit von Kohlendioxid in salzfreien und salzhaltigen (Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat) wässrigen Lösungen von Aceton durchgeführt.

Das Phasengleichgewicht des salzfreien, ternären Systems (Wasser + Aceton + Kohlendioxid) wurde mit dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten  $G^E$ -Ansatz bereits erfolgreich modelliert [46], wobei im betrachteten Konzentrationsbereich nur eine flüssige Phase vorliegt. Erst bei höheren Kohlendioxidkonzentrationen tritt ein Flüssig – Flüssig – Phasenzерfall auf. Wird jedoch einer Mischung aus (Aceton + Wasser) ein Salz (Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat) zugegeben, so tritt in einem weiten Konzentrationsbereich ein Phasenzерfall auf. In der Arbeit von Jödecke [2] wurden isobare Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewichtsmessungen am System (Wasser + Aceton + Salz) sowie isotherme Messungen zur Löslichkeit von Kohlendioxid in (Wasser + Aceton + Salz) durchgeführt. Bei diesen Messungen wurde ein Flüssig – Flüssig Phasenzерfall nicht dokumentiert, jedoch lässt der Verlauf der gemessenen Drücke darauf schließen, dass ein Phasenzерfall bei hohen Gaskonzentrationen auftritt. Da keine Angaben für die Löslichkeit der hier betrachteten Salze in (Aceton + Wasser) in der Literatur gefunden wurden, wurden zur Bestimmung der Gibbs'schen Transferenergie Salzlöslichkeitsmessungen durchgeführt (vgl. Kapitel 3).

Um die Phasengleichgewichte der salzhaltigen Systeme beschreiben zu können, werden zusätzlich zur bereits bestehenden Modellierung für das System (Wasser + Aceton + Kohlendioxid) [46] noch die (konzentrationsabhängigen) Dichten und Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittelgemisches benötigt.

### Lösungsmitteldichte

Die Dichte der reinen Lösungsmittelkomponenten wurde mittels Gleichung A.3 berechnet. Die Parameter dieser Gleichung wurden für Aceton von Jödecke et al. [47] übernommen (vgl. Tabelle A.2).

Die Konzentrationsabhängigkeit der Lösungsmitteldichte wird mit Hilfe der Gleichung A.4 beschrieben. Die darin verwendeten Redlich-Kister Parameter wurden durch Anpassung an Literaturangaben im Bereich von 288 K bis 323 K [48–71] zu

$$A_{v,0} = -0,005993 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A_{v,1} = -0,002448 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

bestimmt.

### Dielektrizitätskonstante

Für die Dielektrizitätskonstante von Aceton ergibt sich aus den Messwerten von Hartmann et al. [72], Uosaki et al. [73], Albright [74] und Schiavo et al. [75] (für Temperaturen zwischen 293,15 K und 323,15 K):

$$\epsilon_A(T) = -8,62 + \frac{8742}{(T/\text{K})} \quad (4.38)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit wird mittels eines Redlich-Kister Ansatzes beschrieben (vgl. Gleichung A.9). Die an die Messwerte von Uosaki et al. [73], Albright [74] und Schiavo et al. [75] bei 298,15 K angepassten Redlich-Kister Parameter für wässrige Acetonlösungen wurden als temperaturunabhängig angenommen. Die Anpassung ergab folgende Parameter:

$$A_{\epsilon,0} = 6,523$$

$$A_{\epsilon,1} = 9,084$$

$$A_{\epsilon,2} = 22,34$$

$$A_{\epsilon,3} = 24,93$$

Mit diesen Parametern werden die Messwerte von Beronius [48] und Nilsson und Beronius [76] im Bereich hoher Acetonkonzentrationen ( $\tilde{x}_A > 0,8$ ) sowie von Lyashchenko et al. [77] im Bereich geringer Acetonkonzentrationen ( $\tilde{x}_A < 0,15$ ) für Temperaturen zwischen 288 K und 308 K gut wiedergegeben.

#### 4.3.1. System $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$

Von Jödecke [2] wurde das isobare Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht der Systeme (Wasser + Aceton + Natriumchlorid) und (Wasser + Aceton + Natriumsulfat) untersucht. In der Literatur wurden zu diesen Systemen keine weiteren Daten gefunden.

In diesen Systemen treten schon bei geringer Salzkonzentration zwei flüssige Phasen auf, die in den Messungen aufgrund der verwendeten Messapparatur nicht beobachtet werden konnten (vgl. Jödecke [2]). Daher war es für die Modellierung notwendig, in eigenen experimentellen Arbeiten die Löslichkeit der Salze in wässrigen Acetonmischungen zu bestimmen (vgl. Kapitel 3).

### NaCl

Zur Anpassung der Gibbs'schen Transferenergie von Natriumchlorid in wässrigen Acetonlösungen wurden die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Löslichkeitsdaten verwendet. Da die Löslichkeit des Salzes in reinem Aceton sehr gering ist, werden die Wechselwirkungsparameter zwischen den Ionen in Aceton zu Null gesetzt. Unter Berücksichtigung des Flüssig – Flüssig – Phasenzersfalls zeigte sich bei den Parameterstudien, dass die Größe des Fest – Flüssig – Flüssig Gebiets für alle untersuchten Temperaturen nicht exakt wiedergegeben werden kann. Aus diesem Grund wurde ein größeres Augenmerk auf die korrekte Beschreibung der Zusammensetzung der wasserreichen Unterphase (im Vergleich zur acetonreichen Oberphase) gelegt. Bei simultaner Anpassung des temperaturabhängigen Verlaufs der Transferenergie von Natriumchlorid mit einem Redlich-Kister Parameter für die Wechselwirkungsparameter  $\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}^{(0)}$  und  $\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-}$  ergaben sich die besten Ergebnisse für die Beschreibung der Salzlöslichkeit.

Die Ergebnisse der Anpassung sind in tabellarischer Form zusammen mit den Messwerten im Anhang B.8 in der Tabelle B.12 aufgelistet. In den Abbildungen C.81 bis C.83 (im Anhang C.8) sind die Messwerte zusammen mit den berechneten Löslichkeitsgrenzen dargestellt. Da keine Messwerte für das Flüssig – Flüssig – Gebiet vorhanden waren, konnten keine Konoden korreliert werden. Deren Lage ist daher eine reine Vorhersage.

Die Anpassung lieferte eine dreiparametrische Korrelationsgleichung für die Gibbs'sche Transferenergie von Natriumchlorid vom reinen Wasser ins Lösungsmittelgemisch.

$$\Delta_t \mu_{\text{NaCl}}^{(m)}(T, \tilde{x}_A) = \tilde{x}_A \Delta_t \mu_{\text{NaCl}, W \rightarrow A}^{(m)}(T) + (1 - \tilde{x}_A) \tilde{x}_A A_{K_{sp, \text{NaCl}}, 0} + (1 - \tilde{x}_A) \tilde{x}_A A_{K_{sp, \text{NaCl}}, 3} (1 - 2\tilde{x}_A)^3 \quad (4.39)$$

Unter der Annahme, dass die Transferentropie von Natriumchlorid nicht von der Temperatur abhängt, ergab sich für die Temperaturabhängigkeit der Gibbs'schen Transferenergie für den Transfer aus reinem Wasser in reines Aceton

$$\Delta_t \mu_{\text{NaCl}, W \rightarrow A}^{(m)}(T) = \Delta_t \mu_{\text{NaCl}, W \rightarrow A}^{(m), 0} - \Delta_t S_{\text{NaCl}, W \rightarrow A}^{(m)}(T - T^\circ) \quad (4.40)$$

mit  $T^\circ = 298,15$  K und den folgenden Zahlenwerten:

$$\begin{aligned}\Delta_t \mu_{\text{NaCl}, W \rightarrow A}^{(m),0} &= 63,68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_t S_{\text{NaCl}, W \rightarrow A}^{(m)} &= -128,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ A_{K_{sp}, \text{NaCl}, 0} &= -13,906 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ A_{K_{sp}, \text{NaCl}, 3} &= 13,898 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Simultan mit den Transferenergien wurden Redlich-Kister Parameter für die Wechselwirkungsparameter angepasst. Dabei ergeben sich folgende konzentrationsabhängige Wechselwirkungsparameter zwischen Natrium- und Chloridionen in wässrigen Acetongemischen

$$\begin{aligned}\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}^{(0)}(T, \tilde{x}_A) &= (1 - \tilde{x}_A) \beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, W}^{(0)}(T) \\ &\quad + (1 - \tilde{x}_A) \tilde{x}_A A_{\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, W}, 3}^{(0)} (1 - 2\tilde{x}_A)^3\end{aligned}\tag{4.41}$$

$$\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}^{(1)}(T, \tilde{x}_A) = (1 - \tilde{x}_A) \beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, W}^{(1)}(T)\tag{4.42}$$

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-}(T, \tilde{x}_A) &= (1 - \tilde{x}_A) \mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, W}(T) \\ &\quad + (1 - \tilde{x}_A) \tilde{x}_A A_{\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, W}, 3} (1 - 2\tilde{x}_A)^3\end{aligned}\tag{4.43}$$

mit

$$\begin{aligned}A_{\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, W}, 3}^{(0)} &= 0,10873 \\ A_{\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, W}, 3} &= 0,012992.\end{aligned}$$

Die Salzkonzentration der wasserreichen flüssigen Phase des Fest – Flüssigkeits – Gebiets wird im Rahmen der experimentellen Unsicherheit wiedergegeben. Die mittlere relative Abweichung beträgt  $\bar{\delta}_{rel}(\bar{m}_{\text{NaCl}}) \approx 0,3$  %. Die Zusammensetzung der wasserreichen Unterphase wird gut wiedergegeben. So betragen die mittleren relativen (mittleren absoluten) Abweichungen in den Massenanteilen für Wasser 0,19 % (0,12 %), Aceton 0,69 % (0,09 %) und Natriumchlorid 1,06 % (0,21 %). Bei der acetoneichen Phase treten deutlich größere Fehler auf:  $\bar{\delta}(\xi_W) \approx 19,37$  % (2,79 %);  $\bar{\delta}(\xi_A) \approx 3,32$  % (2,83 %) und  $\bar{\delta}(\xi_{\text{NaCl}}) \approx 92,15$  % (0,33 %). Diese großen relativen Fehler resultieren zum einen aus der sehr geringen Salzkonzentration in dieser Phase und zum anderen wird für die Messreihe bei 293,15 K der Salzausfall bei zu geringem, bei den Messreihen bei 313,15 und 333,15 K bei zu hohen Acetongehalten in der acetoneichen Oberphase vorhergesagt.

Mit den korrelierten Größen wurden die von Jödecke [2] gemessenen isobaren Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewichte bei Temperaturen von 313 K, 353 K und 393 K vorhergesagt. Die berechneten Ergebnisse sind im Anhang B.8 in den Tabellen B.14 (isobare Rechnung) und B.15 (isotherme Rechnung) sowie graphisch im Anhang C.8 in den Abbildungen C.86 bis C.93 angegeben.

Für vorgegebenen Gesamtdruck und Zusammensetzung der flüssigen Phase, werden für die Messreihen, bei denen das Modell keinen Flüssig – Flüssig – Phasenzerrfall vorhersagt, die gemessenen Temperaturen und Partialdrücke gut wiedergegeben. Für diese Messreihen beträgt die mittlere Abweichung zwischen gemessener und berechneter Temperatur 1,55 K, die mittlere relative Abweichung im Partialdruck von Aceton 3,5 %. Wird vom Modell ein Phasenzerrfall vorhergesagt, vergrößern sich diese Fehler auf 6,35 K bzw. 7,55 %.

Werden die experimentell ermittelte Gleichgewichtstemperatur sowie die Zusammensetzung der flüssigen Phase vorgegeben, so betragen die mittleren Fehler im Gesamtdruck (mittleren relativen Fehler im Acetonanteil der Gasphase) 7,6 kPa (3,3 %) wenn kein Phasenzerrfall vorhergesagt wird, bzw. 16,9 kPa (1,9 %) bei vorhergesagtem Phasenzerrfall.

### Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Wie für Natriumchlorid im vorherigen Abschnitt beschrieben, wurden auch zur Anpassung der Gibbs'schen Transferenergie von Natriumsulfat in wässrigen Acetonlösungen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmten Löslichkeitsdaten verwendet. Die Messungen für die Löslichkeit von Natriumsulfat in wässrigen Acetongemischen zeigten, dass im Fest – Flüssig – Flüssig – Gleichgewicht der Acetongehalt der acetonreichen Oberphase 22,8 Mol% und der der wasserreichen Unterphase ca. 1,1 Mol% beträgt. Da beide koexistierenden Phasen viel Wasser enthalten und Natriumsulfat in wässrigen Acetonmischungen nur schlecht gelöst ist, wird bei den Anpassungen der Verlauf der Wechselwirkungsparameter als linear angenommen und die Wechselwirkungsparameter in reinem Aceton werden zu Null gesetzt. Damit ergibt sich für die binären und ternären Parameter:

$$\beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}^{(0)}(T, \tilde{x}_A) = (1 - \tilde{x}_A) \beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, W}^{(0)}(T) \quad (4.44)$$

$$\beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}^{(1)}(T, \tilde{x}_A) = (1 - \tilde{x}_A) \beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, W}^{(1)}(T) \quad (4.45)$$

$$\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}(T, \tilde{x}_A) = (1 - \tilde{x}_A) \mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, W}(T) \quad (4.46)$$

Die Anpassung lieferte eine zweiparametrische Korrelationsgleichung für die Gibbs'sche Transferenergie von Natriumsulfat vom reinen Wasser ins Lösungsmittelgemisch.

$$\Delta_t \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{(m)}(T, \tilde{x}_A) = \tilde{x}_A \Delta_t \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4, W \rightarrow A}^{(m)}(T) + (1 - \tilde{x}_A) \tilde{x}_A A_{K_{sp}, \text{Na}_2\text{SO}_4, 0} \quad (4.47)$$

Unter der Annahme, dass die Transferentropie von Natriumsulfat nicht von der Temperatur abhängt, ergab sich für die Temperaturabhängigkeit der Gibbs'schen Transferenergie für den Transfer aus reinem Wasser in reines Aceton

$$\Delta_t \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4, W \rightarrow A}^{(m)}(T) = \Delta_t \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4, W \rightarrow A}^{(m),0} - \Delta_t S_{\text{Na}_2\text{SO}_4, W \rightarrow A}^{(m)}(T - T^\circ) \quad (4.48)$$

mit  $T^\circ = 298,15 \text{ K}$  und den folgenden Zahlenwerten

$$\begin{aligned} \Delta_t \mu_{\text{Na}_2\text{SO}_4, W \rightarrow A}^{(m),0} &= 127,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_t S_{\text{Na}_2\text{SO}_4, W \rightarrow A}^{(m)} &= 367,34 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ A_{K_{sp}, \text{Na}_2\text{SO}_4, 0} &= 47,39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Ergebnisse der Anpassung sind in tabellarischer Form zusammen mit den Messwerten im Anhang B.8 in der Tabelle B.13 aufgelistet. Im Anhang C.8 sind in den Abbildungen C.84 und C.85 die Messwerte zusammen mit den berechneten Löslichkeitsgrenzen dargestellt. Da keine Messwerte für das Flüssig – Flüssig – Gebiet verfügbar sind, konnte die Lage der Konoden nicht überprüft werden. Die Konoden sind daher reine Vorhersagen.

Die Salzlöslichkeit im Fest – Flüssigkeits – Gebiet wird bei hohen Wassergehalten im Rahmen der experimentellen Unsicherheit wiedergegeben. Die absoluten Abweichungen für die Salzkonzentration betragen für beide untersuchte Temperaturen weniger als  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \approx 0,001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Im acetonreichen Gebiet wird die Löslichkeit unterschätzt, der relative bzw. absolute Fehler beträgt  $\bar{\delta}_{rel}(\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) \approx 90 \text{ \%}$  bzw.  $\bar{\delta}_{rel}(\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}) \approx 0,009 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Der große relative Fehler ist also auf die geringe Löslichkeit des Salzes in diesem Konzentrationsbereich zurückzuführen. Die Zusammensetzung der wasserreichen Unterphase wird bei 313 K gut wiedergegeben. Bei der höheren Temperatur ergibt sich eine deutlich schlechtere Übereinstimmung. Für die wasserreiche Unterphase ergeben sich mittlere relativen (mittleren absoluten) Abweichungen in den Massenanteilen für Wasser 0,44 % (0,31 %), Aceton 24,34 % (0,86 %) und Natriumchlorid 3,48 % (0,90 %). Die acetonreiche Phase wird besser beschrieben als im Falle von Natriumchlorid, wobei jedoch die berechnete Salzkonzentration zu gering ist. Für die mittleren Fehler ergeben sich Werte von  $\bar{\delta}(\xi_W) \approx 3,78 \text{ \%}$  (1,75 %);  $\bar{\delta}(\xi_A) \approx 1,11 \text{ \%}$  (0,58 %) und  $\bar{\delta}(\xi_{\text{NaCl}}) \approx 90,49 \text{ \%}$  (1,16 %).

Mit den so angepassten Parametern wurde das Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht (bei Vorgabe der Zusammensetzung der flüssigen Phase und (A) des Gesamtdrucks; (B) der gemessenen Temperatur) berechnet und mit den Angaben von Jödecke [2] verglichen. Die Ergebnisse sind im Anhang B.8 in den Tabellen B.16 und B.17 aufgelistet. Die experimentellen Ergebnisse für die Temperatur und die Partialdrücke werden bei Vorgabe des Gesamtdrucks und der Zusammensetzung der flüssigen Phase sehr gut wiedergegeben. Die mittlere Abweichung zwischen gemessener und berechneter Temperatur beträgt 2,35 K, die mittlere relative Abweichung im Partialdruck



von Aceton 2,0 %. Im Gegensatz zu den Rechnungen mit Natriumchlorid sagt das Modell keinen Flüssig – Flüssig – Phasenzerfall voraus.

Werden die experimentell ermittelte Gleichgewichtstemperatur sowie die Zusammensetzung der flüssigen Phase vorgegeben, so beträgt der mittlere Fehler im Gesamtdruck 16,7 kPa und die mittleren relativen Fehler im Acetonanteil der Gasphase 2,1 %.

### 4.3.2. System $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$

Von Jödecke [2] wurde die Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Acetonlösungen mit den starken Elektrolyten Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat experimentell untersucht. In der Literatur wurden zur Löslichkeit von Kohlendioxid in solchen Systemen keine weiteren Daten gefunden. Basierend auf den Modellierungen der ternären Randsysteme wurde getestet, ob das Modell in der Lage ist, den Einfluss der erwähnten Elektrolyte auf die Löslichkeit von Kohlendioxid in (Aceton + Wasser) vorherzusagen<sup>7</sup>. Die vorhergesagten Gesamtdrucke sind tabellarisch im Anhang B.9 in den Tabellen B.18 und B.19 sowie graphisch im Anhang C.9 in den Abbildungen C.98 bis C.102 dargestellt.

Des Weiteren wurde untersucht, ob durch die Anpassung von Wechselwirkungsparametern – bzw. Redlich-Kister Parametern – zwischen Kohlendioxid und Salzionen in der Mischung eine Verbesserung des Modells erzielt werden kann. Dabei zeigte sich, dass durch zusätzliche Parameter die Abweichung zwischen Modell und Experiment nur geringfügig verringert werden kann, weshalb auf die Darstellung der Ergebnisse verzichtet wird. Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass auch durch Anpassung von Wechselwirkungsparametern zwischen Kohlendioxid und den Salzionen der experimentell beobachtete Salzausfall (oder Phasenzerfall) nicht besser wiedergegeben wird.

#### NaCl

Die (Gesamt-)Druckverläufe im System (Wasser + Aceton + Kohlendioxid + Natriumchlorid) werden (mit den bekannten Wechselwirkungsparametern in reinem Wasser, zu Null gesetzten Wechselwirkungsparametern in reinem Aceton und der Annahme einer linearen Konzentrationsabhängigkeit) vorhergesagt. Die Wechselwirkungsparameter ergeben sich somit zu

$$\beta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+}^{(0)}(T, \tilde{x}_A) = (1 - \tilde{x}_A) \beta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, W}^{(0)}(T) \quad (4.49)$$

$$\beta_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-}^{(0)}(T, \tilde{x}_A) = (1 - \tilde{x}_A) \beta_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-, W}^{(0)}(T) \quad (4.50)$$

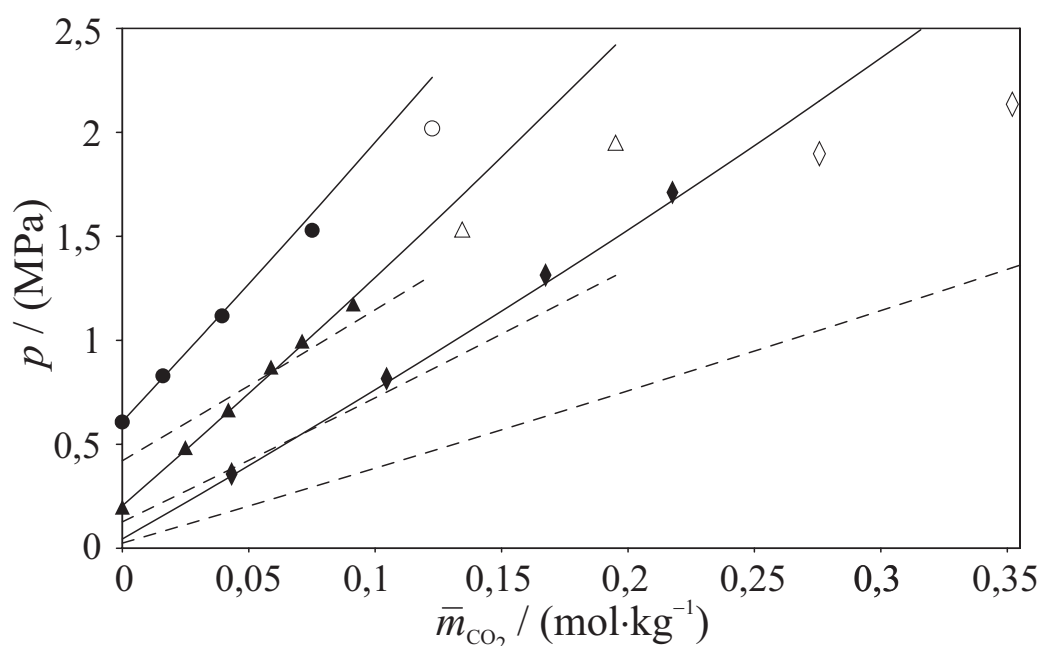
$$\mu_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{Cl}^-}(\tilde{x}_A) = (1 - \tilde{x}_A) \mu_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, W} \quad (4.51)$$

---

<sup>7</sup>ohne Anpassung weiterer Wechselwirkungsparameter zwischen Kohlendioxid und den Salzionen in reinem Aceton bzw. in wässrigen Acetonmischungen

mit den im Anhang A.7.3.1 angegebenen Parametern für Wechselwirkungen in reinem Wasser. Die mittlere relative Abweichung für den Gesamtdruck beträgt für die Messwerte, bei denen im Experiment kein Salzausfall beobachtet wurde 5,0 %.

Für die Messungen bei Acetonkonzentrationen von  $\tilde{x}_A \approx 0,05$  und  $0,088$  wird durch die Zugabe des Salzes die Löslichkeit von Kohlendioxid verringert, was zu einem Anstieg des Gesamtdrucks führt (vgl. Abbildung 4.14). Die leeren Symbole in der Abbildung kennzeichnen jene Messwerte, bei denen im Experiment ein Salzausfall beobachtet wurde. Das Auftreten einer festen bzw. zweiten flüssigen Phase bei hohen Gaskonzentrationen wird vom Modell mit den verwendeten Parametern nicht wiedergegeben.

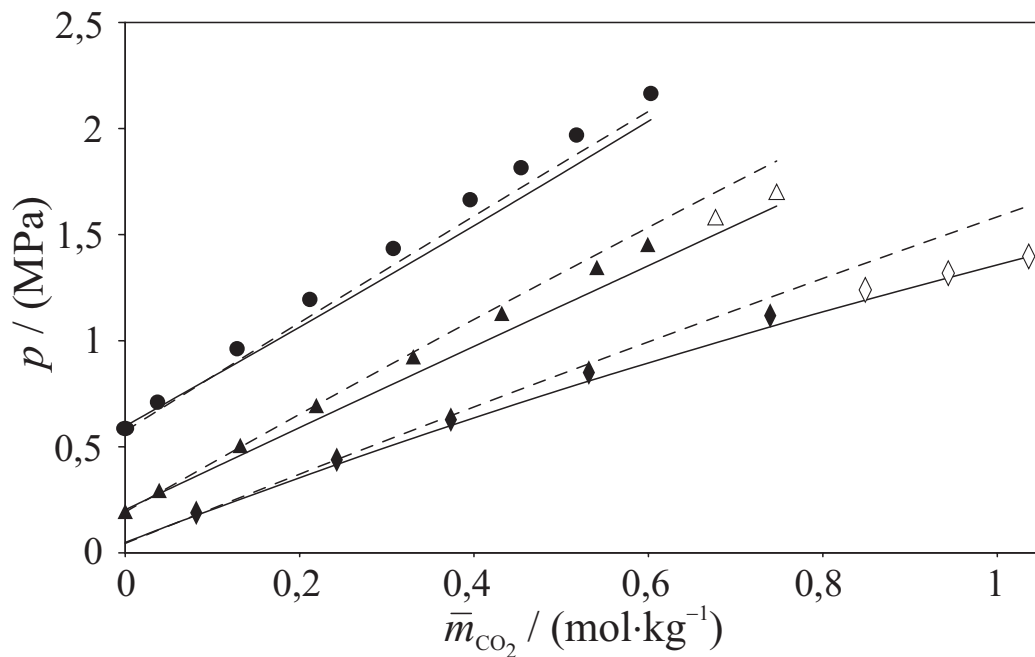


**Abbildung 4.14.:** Gesamtdruck im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ ) bei  $\tilde{x}_A = 0,051$  und  $\bar{m}_{\text{NaCl}} = 4,01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] (leere Symbole bedeuten Salzausfall oder Phasenzerfall) mit Vorhersageergebnissen: ( $\blacklozenge, \blacklozenge$ )  $T = 313,7 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $T = 354,4 \text{ K}$ ; ( $\bullet, \circ$ )  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Vorhersage; (---) salzfrei.

Für die Messungen bei  $\tilde{x}_A \approx 0,25$  wird schon im kohlendioxidfreien System das Auftreten eines Flüssig – Flüssig – Phasenzerfalls vorausgesagt, der auch bei weiterer Zugabe von Kohlendioxid bestehen bleibt. Dies kann entweder daraus resultieren, dass das Modell die Lage des Flüssig – Flüssig – Gebiets falsch vorhersagt<sup>8</sup>, oder, dass der in den Experimenten beobachtete Salzausfall – zumindest bei einigen Messungen – auch das Auftreten einer zweiten flüssigen Phase sein könnte. Die Unterscheidung

<sup>8</sup>zur Anpassung der Transferenergien und Wechselwirkungsparameter wurden keine LLE, sondern ausschließlich SLLE Daten verwendet

zwischen einer festen und einer zweiten flüssigen Phase ist bei dem von Jödecke [2] verwendeten Versuchsaufbau bei kleinen Mengen einer zweiten Phase schwierig. Durch das Auftreten der zweiten flüssigen Phase in den Messungen bei  $\tilde{x}_A \approx 0,25$  ändert sich der Einfluss des Salzes auf die Gaslöslichkeit. Wird im gasfreien System der Druck durch die Zugabe von NaCl noch (geringfügig) erhöht, so führt das Salz bei der Zugabe von Kohlendioxid zu einer besseren Löslichkeit – Kohlendioxid wird „eingesalzen“. Dieser Effekt ist in der Abbildung 4.15 gut zu erkennen.



**Abbildung 4.15.:** Gesamtdruck im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ ) bei  $\tilde{x}_A = 0,25$  und  $\bar{m}_{\text{NaCl}} = 0,582 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] (leere Symbole bedeuten Salzausfall oder Phasenzерfall) mit Vorhersageergebnissen: ( $\blacklozenge, \blacklozenge$ )  $T = 313,7 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $T = 354,4 \text{ K}$ ; ( $\bullet$ )  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Vorhersage; (---) salzfrei.

### $\text{Na}_2\text{SO}_4$

In analoger Weise wie für die Zugabe von Natriumchlorid beschrieben, werden die (Gesamt-)Druckverläufe im System (Wasser + Aceton + Kohlendioxid + Natriumsulfat) nur mit den bekannten Wechselwirkungsparametern in reinem Wasser, zu Null gesetzten Wechselwirkungsparametern in reinem Aceton und der Annahme einer

linearen Konzentrationsabhängigkeit, vorhergesagt. Die Wechselwirkungsparameter ergeben sich somit zu

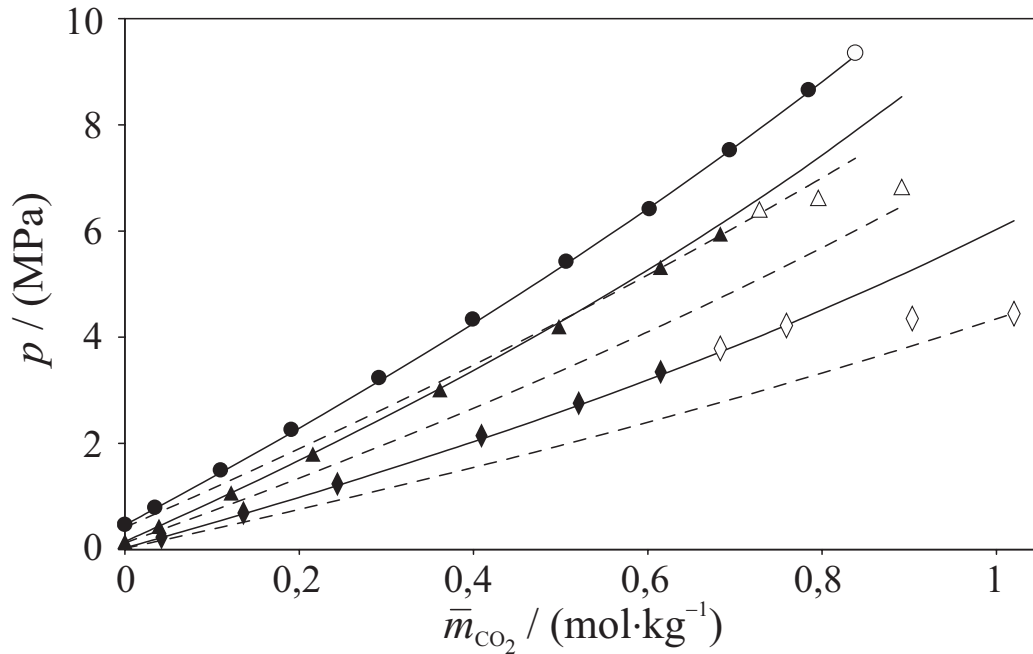
$$\beta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+}^{(0)}(T, \tilde{x}_A) = (1 - \tilde{x}_A) \beta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, W}^{(0)}(T) \quad (4.52)$$

$$\beta_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}}^{(0)}(T, \tilde{x}_A) = (1 - \tilde{x}_A) \beta_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}, W}^{(0)}(T) \quad (4.53)$$

$$\mu_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}}(\tilde{x}_A) = (1 - \tilde{x}_A) \mu_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, W} \quad (4.54)$$

mit den im Anhang A.7.3.1 angegebenen Parametern für Wechselwirkungen in reinem Wasser.

Auch für Natriumsulfat liefert die Vorhersage nicht den in den Experimenten beobachteten Salzausfall, bzw. einen eventuellen Flüssig – Flüssig – Phasenzерfall. Wie in der Abbildung 4.16 dargestellt, führt die Zugabe des Salzes zu einem Druckanstieg. Die Messwerte werden sehr gut vorhergesagt, solange im Experiment kein Salzausfall bzw. Phasenzерfall beobachtet wurde. Die mittlere relative Abweichung für den Druck beträgt für die Messwerte, bei denen kein Salzausfall bzw. Phasenzерfall beobachtet wurde, 1,7 %.



**Abbildung 4.16.:** Gesamtdruck im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) bei  $\tilde{x}_A = 0,0507$  und  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,451 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] (leere Symbole bedeuten Salzausfall oder Phasenzерfall) mit Vorhersageergebnissen: ( $\blacklozenge, \diamond$ )  $T = 313,7 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $T = 354,4 \text{ K}$ ; ( $\bullet, \circ$ )  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Vorhersage; (---) salzfrei.

## 4.4. Modellierung von Phasengleichgewichten in Systemen mit drei Lösungsmittelkomponenten

Neben der Modellierung der experimentellen Daten aus den Arbeiten von Jödecke [2] und Schäfer [3], sollen noch experimentelle Ergebnisse aus einem weiteren Projekt behandelt werden. Im Zusammenhang mit der Rückgewinnung des Einsatzstoffes 1-Methylimidazol aus dem BASIL Verfahren [78, 79] ist das Flüssig – Flüssig – Phasengleichgewicht des quaternären Systems (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM + NaCl) von Interesse. Dieses Phasengleichgewicht (und das seiner Untersysteme) wurde von Sahandzhieva [4] im Temperaturbereich zwischen 298,15 K und 333,15 K experimentell untersucht. Die Ergebnisse werden in der vorliegenden Arbeit modelliert. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Systemen mit den binären Lösungsmittelgemischen (Wasser + Methanol) bzw. (Wasser + Aceton) enthält dieses System drei Lösungsmittelkomponenten, in denen Natriumchlorid gelöst ist. Für ein solches System kann der Ansatz für die Gibbs'sche Exzessenergie von Pérez-Salado Kamps [1] verwendet werden, jedoch müssen die Gleichungen zur Berechnung der Aktivitäten erweitert werden.

### 4.4.1. Eigenschaften des salzfreien Lösungsmittels

#### Lösungsmitteldichte

Für 1-Methylimidazol wurden außer im Sicherheitsdatenblatt der Firma Merck [80] keine weiteren Angaben zur Dichte gefunden. Dort wird die Dichte bei 293,15 K mit  $1030 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ( $12,544 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) angegeben. Dieser Wert wird für die Modellierung übernommen. Der Einfluss der Temperatur auf die Dichte wird vernachlässigt.

Die Dichte von 1-Propanol wird im Bereich zwischen 273 K und 338 K mithilfe der an Literaturdaten [81–86] angepassten Korrelationsgleichung

$$\frac{\rho}{(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})} = 1043 - 0,81654 \cdot (T/\text{K}) \quad (4.55)$$

mit einer relativen Abweichung von maximal 0,11 % (absolut  $0,867 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) wiedergegeben.

Die konzentrationsabhängige Dichte des binären Lösungsmittelgemisches (Wasser + 1-Propanol) wurde mithilfe der Gleichung A.4 an experimentelle Daten [81, 82, 84–87] im Temperaturbereich zwischen 273 K und 338 K angepasst. Es zeigte sich, dass ein Redlich-Kister Parameter mit

$$A_{v,WP,0} = -0,002972 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

ausreicht, um die Messdaten zu beschreiben. Die mittlere relative Abweichung beträgt dabei 0,38 %.

Da für die Dichten der binären Lösungsmittelsysteme (Wasser + 1-MIM) und (1-Propanol + 1-MIM) sowie für das ternäre Lösungsmittelsystem (Wasser + 1-MIM + 1-Propanol) keine Angaben vorliegen, werden die restlichen Redlich-Kister Parameter zu Null gesetzt. Damit ergibt sich für die Dichte des ternären Lösungsmittels (vgl. Anhang A.12.1)

$$\rho(T, \tilde{X}) = \frac{\tilde{x}_W M_W + \tilde{x}_P M_P + \tilde{x}_{MIM} M_{MIM}}{\tilde{x}_W \frac{M_W}{\rho_W} + \tilde{x}_P \frac{M_P}{\rho_P} + \tilde{x}_{MIM} \frac{M_{MIM}}{\rho_{MIM}} + \tilde{x}_W \tilde{x}_P A_{v,WP,0}} \quad (4.56)$$

mit den Molmassen der reinen Lösungsmittelkomponenten  $M_W = 18,01528 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_A = 60,1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $M_{MIM} = 82,1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### Dielektrizitätskonstante

Für die relative Dielektrizitätskonstante von 1-MIM wurde nur eine Literaturquelle gefunden. Roussy und Boule [88] berichten einen Wert von  $\epsilon_{MIM} = 3,0$  bei 293,15 K. Dieser Wert wird bei der weiteren Modellierung übernommen. Der Einfluss der Temperatur wird vernachlässigt.

In der Literatur wurden zahlreiche Angaben für die relative Dielektrizitätskonstante von 1-Propanol gefunden [81, 89–91]. Im Temperaturbereich zwischen 273 K und 363 K gibt die Korrelationsgleichung

$$\epsilon_P(T) = -21,322 + \frac{12429}{(T/\text{K})} \quad (4.57)$$

die experimentellen Werte zuverlässig (mittlere relative Abweichung: 0,39 %) wieder.

Die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten des binären Lösungsmittelgemisches (Wasser + 1-Propanol) wird mittels eines Redlich-Kister Ansatzes beschrieben (vgl. Gleichung A.9). Bei der Anpassung zeigte sich, dass ein binärer Redlich-Kister Parameter ausreicht, um die Messwerte von Akelöf et al. [89], D’Aprano et al. [91] und Goffredi et al. [81] zuverlässig im Temperaturbereich zwischen 288 K und 363 K zu beschreiben.

$$A_{\epsilon,WP,0} = -9,4265$$

Die mittlere relative Abweichung in der Dielektrizitätskonstante beträgt 2,67 %.

Für die relative Dielektrizitätskonstante des ternären Lösungsmittelgemisches und der binären Lösungsmittelgemische (Wasser + 1-MIM) bzw. (1-Propanol + 1-MIM) wurden in der Literatur keine Angaben gefunden. Daher werden alle weiteren Redlich-

Kister Parameter zu Null gesetzt. Damit ergibt sich für die Dielektrizitätskonstante des ternären Lösungsmittels:

$$\epsilon(T, \tilde{X}) = \frac{\epsilon_W \tilde{x}_W \frac{M_W}{\rho_W} + \epsilon_P \tilde{x}_P \frac{M_P}{\rho_P} + \epsilon_{MIM} \tilde{x}_{MIM} \frac{M_{MIM}}{\rho_{MIM}}}{\tilde{x}_W \frac{M_W}{\rho_W} + \tilde{x}_P \frac{M_P}{\rho_P} + \tilde{x}_{MIM} \frac{M_{MIM}}{\rho_{MIM}}} + \tilde{x}_W \tilde{x}_P A_{\epsilon, WP, 0} \quad (4.58)$$

### UNIQUAC Parameter

Die Bestimmung der binären Wechselwirkungsparameter des UNIQUAC Ansatzes für die Mischungen aus den Lösungsmittelkomponenten erfolgt unter Verwendung binärer Dampf – Flüssigkeit – Gleichgewichtsmesswerte aus der Literatur. Zur Auswertung dieser Daten werden die Dampfdrücke der Lösungsmittelkomponenten benötigt. Für 1-Propanol wird die im Anhang A.1 angegebene Korrelationsgleichung mit Parametern von Reid et al. [92] verwendet. Diese sind in den Tabellen A.1 und A.3 angegeben.

Für 1-MIM wurde neben den Angaben zum Dampfdruck aus dem Sicherheitsdatenblatt der Firma Merck [80] bei 20°C nur eine weitere Literaturstelle (Petek et al. [93]) für Temperaturen zwischen 396 K und 462 K gefunden. Mit diesen Messwerten wurde die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks korreliert zu:

$$\ln \left( \frac{p_{MIM}^s(T)}{\text{MPa}} \right) = 10,214 - \frac{5878,5}{(T/\text{K})} \quad (4.59)$$

Die mittlere relative Abweichung zwischen Messwerten und Korrelationsergebnissen für den Dampfdruck von 1-MIM beträgt 1,4 %.

Die Reinstoffparameter  $r$  und  $q$  des UNIQUAC Ansatzes wurden für 1-Propanol und 1-MIM mit der Methode von Bondi [19] berechnet. Sie sind im Anhang A.6 in der Tabelle A.7 angegeben.

### System (Wasser + 1-Propanol)

Die Bestimmung der binären Wechselwirkungsparameter des UNIQUAC Ansatzes erfolgte an experimentell bestimmte Dampf – Flüssigkeit – Gleichgewichtsdaten im Temperaturbereich von 298,15 K bis 373,15 K aus der Zusammenstellung von Gmehling et al. [94,95]. Da das binäre System (Wasser + 1-Propanol) ein Azeotrop besitzt, muss bei der Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter darauf geachtet werden, dass das Modell keinen Flüssig – Flüssig – Phasenzerrfall vorhersagt. Unter Berücksichtigung dieser Einschränkung zeigte sich, dass der UNIQUAC Ansatz in der Lage ist, das Phasengleichgewicht inklusive Azeotrop gut wiederzugeben (vgl. Parametersatz 1)<sup>9</sup>. Allerdings stellte sich bei der Betrachtung des salzhaltigen Systems heraus, dass mit den so erhaltenen Parametern schon eine sehr geringe Salzmenge im ternären System zum Phasenzerrfall führt. Um die Messwerte besser wiedergeben

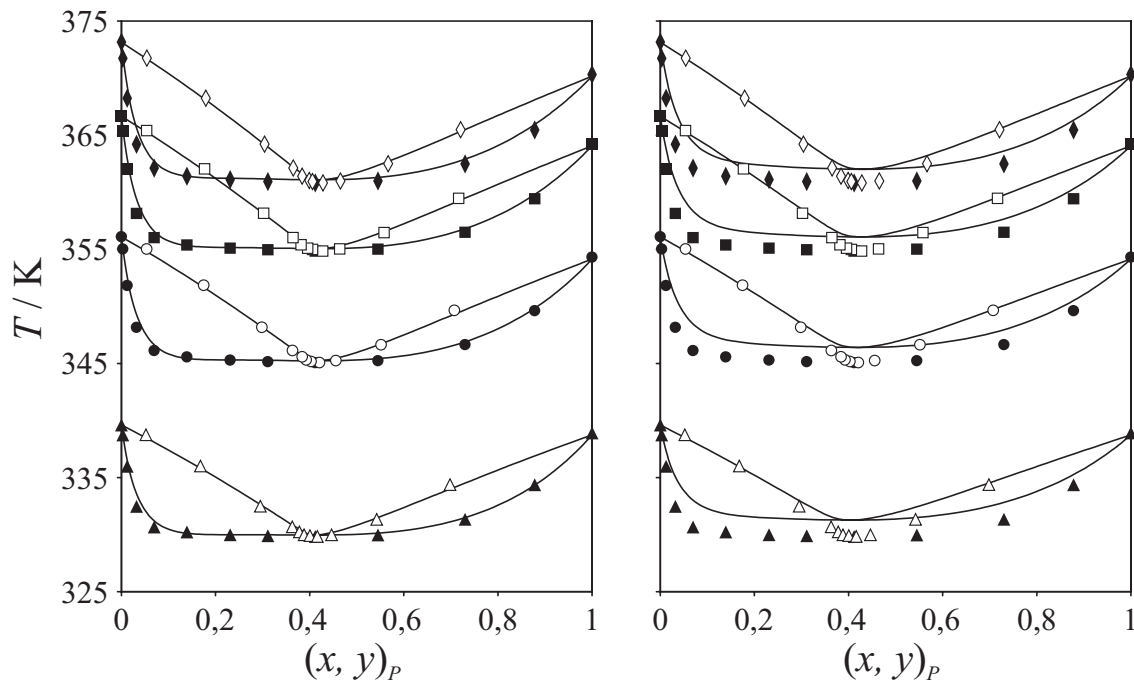
---

<sup>9</sup>Parametersatz 1:  $\Psi_{WP} = \exp \left( -1,7475 + \frac{461,541}{(T/\text{K})} \right)$  und  $\Psi_{PW} = \exp \left( -1,6825 - \frac{664,773}{(T/\text{K})} \right)$

zu können, mussten die binären Wechselwirkungsparameter zwischen den Lösungsmittelkomponenten so verändert werden, dass das Phasengleichgewicht des ternären Systems zufriedenstellend zu beschreiben ist (vgl. Kapitel 4.4.2). Dies führt jedoch zu einer schlechteren Wiedergabe der Messwerte für das Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht des binären Systems (Wasser + 1-Propanol). Die für die weitere Modellierung verwendeten Parameter sind (Parametersatz 2)

$$\begin{aligned}\Psi_{WP} &= \exp(-0,2983) \\ \Psi_{PW} &= \exp(-0,2218)\end{aligned}\tag{4.60}$$

In der Abbildung 4.17 sind die Ergebnisse der Modellierung des Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewichts mit beiden Parametersätzen zusammen mit Messwerten gezeigt. Der Parametersatz 2 liefert eine deutlich schlechtere Wiedergabe des Phasengleichgewichts, insbesondere beim Verlauf der Siedelinie.



**Abbildung 4.17.:** Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht des Systems (Wasser + 1-Propanol). Vergleich zwischen isobaren Messwerten ( $p = 26,7; 53,3; 80,0$  und  $101,3$  kPa) von Smirnova [96] aus Gmehling et al. [94] und Korrelationsergebnissen mit dem Parametersatz 1 (links) und dem Parametersatz 2 (rechts): ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $p = 26,7$  kPa; ( $\bullet, \circ$ )  $p = 53,3$  kPa; ( $\blacksquare, \square$ )  $p = 80,0$  kPa; ( $\blacklozenge, \lozenge$ )  $p = 101,3$  kPa; (—) Korrelation.



### System (Wasser + 1-MIM)

Für die Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter des UNIQUAC Ansatzes standen nur isobare Dampf – Flüssigkeit Gleichgewichtsdaten von Petek et al. [93] im Temperaturbereich von 319,5 K bis 415 K zur Verfügung. Die Dampfdrücke der beiden Komponenten Wasser und 1-MIM sind sehr unterschiedlich, so dass das Dampf – Flüssigkeit – Gleichgewichtsgebiet sehr groß ist. Die Anpassungen lieferten auch für dieses System einen Parametersatz, der das Phasengleichgewicht gut wiedergeben kann<sup>10</sup>. Auch für diese Komponenten zeigte sich bei der Betrachtung des salzhaltigen Systems, dass mit diesen Parametern schon eine geringe Zugabe des Salzes zum Phasenzersfall führt und die Löslichkeit von Natriumchlorid in (Wasser + 1-MIM) stark unterschätzt wird. Um die Löslichkeit besser beschreiben zu können, mussten die binären Wechselwirkungsparameter zwischen den Lösungsmittelkomponenten verändert werden (vgl. Kapitel 4.4.3). Dies führt zu einer etwas schlechteren Wiedergabe der Messwerte für das Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht.

Die für die weitere Modellierung verwendeten Parameter sind (Parametersatz 2):

$$\begin{aligned}\Psi_{WM} &= \exp(0,8623) \\ \Psi_{MW} &= \exp(0,6081)\end{aligned}\tag{4.61}$$

In der Abbildung 4.18 sind die Ergebnisse der Modellierung mit den beiden unterschiedlichen Parametersätzen zusammen mit experimentellen VLE Daten von Petek et al. [93] aufgetragen. Man erkennt – analog zum System (Wasser + 1-Propanol) – die schlechtere Wiedergabe der Siedelinie bei Verwendung des neu angepassten Parametersatzes 2.

### Systeme (1-Propanol + 1-MIM) und (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM)

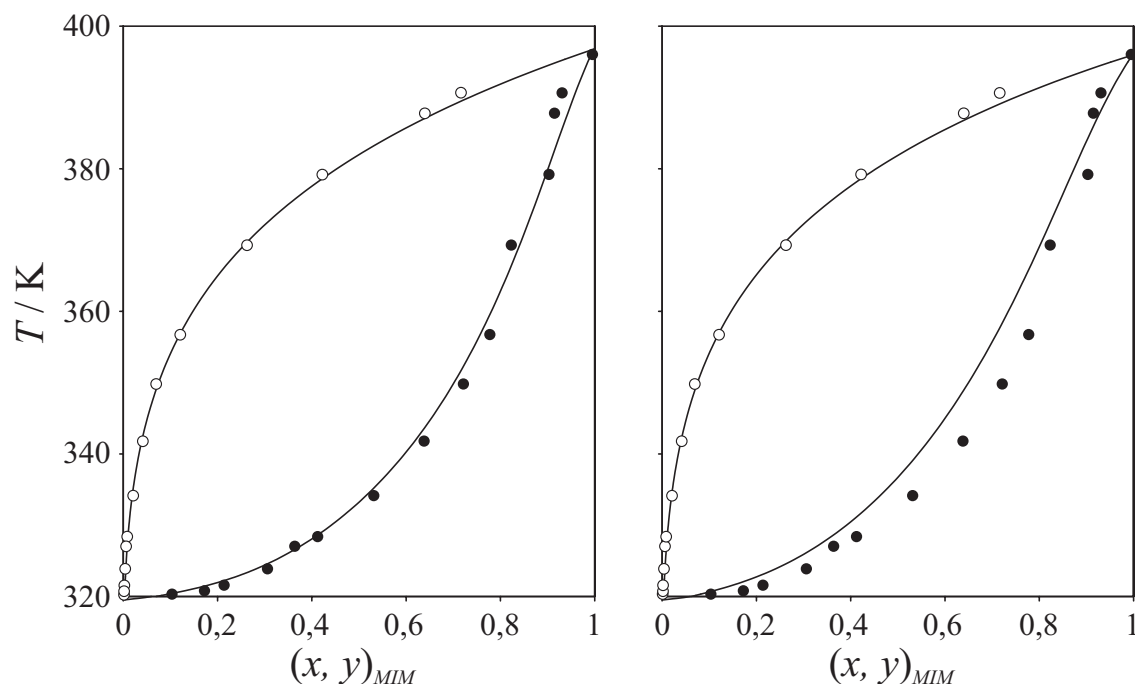
Für das binäre Lösungsmittelsystem (1-Propanol + 1-MIM) und das ternäre System (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM) wurden in der Literatur keine Messwerte zum Phasengleichgewicht gefunden. Die binären Wechselwirkungsparameter im UNIQUAC Ansatz zwischen 1-Propanol und 1-MIM wurden deshalb zu eins gesetzt, d. h. es wird eine ideale Mischung im Sinne des Raoult'schen Gesetzes angenommen.

#### 4.4.2. System H<sub>2</sub>O + 1-Propanol + NaCl

Von Sahandzhieva [4] wurden Messungen zum Phasengleichgewicht (SLE, LLE und SLLE) im System (Wasser + 1-Propanol + Natriumchlorid) bei drei Temperaturen 293,04 K, 313,47 K und 333,18 K durchgeführt. In der Literatur wurden weitere solcher Messwerte zu diesem System von Chou et al. [97] und Gomis et al. [98] gefunden. Außerdem wurden Dampf – Flüssigkeit – Gleichgewichtsdaten von Al-Rub et al. [99] gefunden. Die VLE Daten wurden nicht weiter für Parameteranpassungen verwendet,

---

<sup>10</sup>Parametersatz 1:  $\Psi_{WM} = \exp\left(1,8634 - \frac{185,04}{(T/K)}\right)$  und  $\Psi_{MW} = \exp\left(-7,868 + \frac{2620,82}{(T/K)}\right)$



**Abbildung 4.18.:** Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht des Systems (Wasser + 1-MIM). Vergleich zwischen isobaren Messwerten ( $p = 10,0$  kPa) von Petek et al. [93] und Korrelationsergebnissen mit dem Parametersatz 1 (links) und dem Parametersatz 2 (rechts).

da schon eine zuverlässige Beschreibung des salzfreien Lösungsmittelsystems mit den gewählten binären UNIQUAC Wechselwirkungsparametern nicht möglich war (vgl. Kapitel 4.4.1).

Bei den Anpassungen zeigte sich, dass bei Verwendung der „bestmöglichen“ binären Wechselwirkungsparameter aus dem UNIQUAC Ansatz die Größe des Flüssig – Flüssig – Gleichgewichtsgebietes überschätzt wird. Daher mussten diese Parameter nachträglich verändert werden, wodurch sich die Qualität der Modellierung des Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewichts im binären Lösungsmittelsystem verschlechtert (vgl. Kapitel 4.4.1). Da der Fokus der Modellierung auf der Beschreibung des SLE, LLE und SLLE liegt, wurde dieser Qualitätsverlust in Kauf genommen.

Bei den Parameterstudien (vgl. auch Pérez-Salado Kamps [1]) zeigte sich, dass zur Beschreibung des Einflusses von Natriumchlorid auf das Phasenverhalten des Systems die Gibbs'sche Transferenergie des Salzes aus reinem Wasser ins Lösungsmittelgemisch der dominierende Parameter ist, da mit der Transferenergie das Löslichkeitsprodukt des Salzes im Lösungsmittelgemisch berechnet wird. Die Konzentrationsabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter zwischen den Ionen spielt hingegen

nur eine untergeordnete Rolle. Sie wurde deshalb als linear angenommen. Für die Wechselwirkungsparameter ergibt sich damit

$$\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}^{(0)}(T, \tilde{x}_P) = (1 - \tilde{x}_P) \beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, W}^{(0)}(T) \quad (4.62)$$

$$\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}^{(1)}(T, \tilde{x}_P) = (1 - \tilde{x}_P) \beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, W}^{(1)}(T) \quad (4.63)$$

$$\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-}(T, \tilde{x}_P) = (1 - \tilde{x}_P) \mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, W}(T) \quad (4.64)$$

mit den im Anhang A.7.2.1 angegebenen Parametern ( $\beta$  und  $\mu$ ) für Wechselwirkungen in reinem Wasser.

Für die Gibbs'sche Transferenergie von Natriumchlorid aus Wasser ins Lösungsmittelgemisch wurde eine vierparametrische Korrelationsgleichung mit temperaturunabhängigen Redlich-Kister Parametern angesetzt

$$\begin{aligned} \Delta_t \mu_{\text{NaCl}}^{(m)}(T, \tilde{x}_P) = & \tilde{x}_P \Delta_t \mu_{\text{NaCl}, W \rightarrow P}^{(m)}(T) + (1 - \tilde{x}_P) \tilde{x}_P A_{K_{sp}, \text{NaCl}, WP, 0} \\ & + (1 - \tilde{x}_P) \tilde{x}_P A_{K_{sp}, \text{NaCl}, WP, 2} (1 - 2\tilde{x}_P)^2 \\ & + (1 - \tilde{x}_P) \tilde{x}_P A_{K_{sp}, \text{NaCl}, WP, 3} (1 - 2\tilde{x}_P)^3 \end{aligned} \quad (4.65)$$

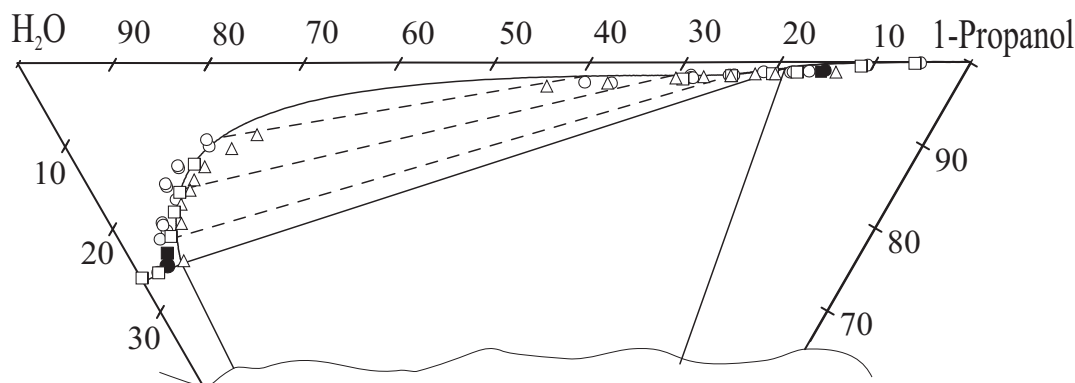
Unter der Annahme, dass die Transferentropie von Natriumchlorid nicht von der Temperatur abhängt, ergab sich für die Temperaturabhängigkeit der Gibbs'schen Transferenergie für den Transfer von Natriumchlorid aus Wasser in 1-Propanol

$$\Delta_t \mu_{\text{NaCl}, W \rightarrow P}^{(m)}(T) = \Delta_t \mu_{\text{NaCl}, W \rightarrow P}^{(m), 0} - \Delta_t S_{\text{NaCl}, W \rightarrow P}^{(m)}(T - T^\circ) \quad (4.66)$$

mit  $T^\circ = 298,15$  K und folgenden Zahlenwerten:

$$\begin{aligned} \Delta_t \mu_{\text{NaCl}, W \rightarrow P}^{(m), 0} &= 47,44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_t S_{\text{NaCl}, W \rightarrow P}^{(m)} &= -267,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ A_{K_{sp}, \text{NaCl}, WP, 0} &= 0,705 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ A_{K_{sp}, \text{NaCl}, WP, 2} &= 31,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ A_{K_{sp}, \text{NaCl}, WP, 3} &= 1,610 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Die Ergebnisse der Modellierung des SL-, LL- und des SLL-Gleichgewichts mit diesen Parametern sind im Anhang B.10 in den Tabellen B.20 bis B.22 und im Anhang C.10 in den Abbildungen C.103 bis C.105 angegeben. Die Löslichkeit von Natriumchlorid in wässrigen Lösungen von 1-Propanol (SLE) wird im einphasigen, wasserreichen Gebiet, gut wiedergegeben. Der mittlere relative Fehler beträgt  $\bar{\delta}_{rel}(\bar{m}_{\text{NaCl}}) = 2,0\%$ , der mittlere absolute Fehler  $0,115 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Im propanolreichen Bereich liegen die berechneten Salzkonzentrationen zum Teil deutlich unter den gemessenen. Die sehr geringen Löslichkeiten (die Löslichkeit von Natriumchlorid in 1-Propanol beträgt im von Sahandzhieva untersuchten Temperaturbereich ca.  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) führen zu



**Abbildung 4.19.:** Phasengleichgewicht des Systems (Wasser + 1-Propanol + Natriumchlorid) bei 298,15 K. Vergleich von Messwerten mit Korrelationsergebnissen (ausgefüllte Symbole SLLE, leere Symbole SLE bzw. LLE): (●, ○) Sahandzhieva [4]; (△) Chou et al. [97]; (■, □) Gomis et al. [98]; (—) Korrelation.

großen relativen Fehlern. Für den propanolreichen Bereich beträgt der mittlere relative Fehler in der Löslichkeit 89,8 %, der mittlere absolute Fehler  $0,058 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Die Lage der Fest – Flüssig – Flüssig – Gleichgewichtskonzentration wird mit steigender Temperatur schlechter wiedergegeben. Der Phasenzерfall im gesättigten Zustand wird im Modell bei höheren als im Experiment beobachteten 1-Propanolgehalten vorhergesagt. Dadurch ist auch die Lage des Flüssig – Flüssig – Phasengebiets von den wasserreichen Messpunkten weg verschoben. In der Abbildung 4.19 erkennt man, dass die Daten von Chou et al. [97] und Gomis et al. [98] bei 298,15 K näher an den berechneten Werten liegen als die Ergebnisse von Sahandzhieva [4]. Bei allen Temperaturen ist zu erkennen, dass auch trotz der angepassten binären UNIQUAC Wechselwirkungsparameter aus dem salzfreien Lösungsmittelsystem, im Bereich hoher Propanolkonzentrationen, ein zu großes und im Bereich hoher Wasserkonzentrationen, ein zu kleines Flüssig – Flüssig – Zweiphasengebiet berechnet wird.

#### 4.4.3. System $\text{H}_2\text{O} + 1\text{-MIM} + \text{NaCl}$

Von Sahandzhieva [4] wurden Messungen zur Löslichkeit von Natriumchlorid in wässrigen Lösungen von 1-Methylimidazol bei 293,04 K, 313,47 K und 333,18 K durchgeführt. In der Literatur wurden diesbezüglich keine weiteren Messwerte gefunden.

Im Gegensatz zu den Systemen mit Aceton oder 1-Propanol als organischem Lösungsmittel, bildet 1-MIM in wässrigen, salzhaltigen Lösungen kein Flüssig – Flüssig – Gebiet aus. Bei den Parameterstudien zeigte sich jedoch, dass bei der Wahl der „bestmöglichen“ (aus den Messwerten für das Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewichts bestimmten) binären UNIQUAC Parameter des binären Systems (Wasser + 1-MIM) bei Zugabe von Natriumchlorid ein Flüssig – Flüssig – Phasenzерfall vorhergesagt wird (vgl. Kapitel 4.4.1). Die binären Parameter wurden daher so verändert, dass ein

solcher Phasenzerrfall vermieden wird. Dazu wurden im ersten Schritt die Parameter (für die Transferenergie und die Wechselwirkungen) an die ternären Löslichkeitsdaten angepasst, bei Beibehaltung der UNIQUAC Parameter. Der so gewonnene Parametersatz liefert einen Phasenzerrfall. Im nächsten Schritt wurden die UNIQUAC Parameter angepasst und Pitzer- sowie Transferenergieparameter konstant gehalten. Als Nebenbedingung wurde angesetzt, dass im System (Wasser + 1-MIM + Natriumchlorid) kein Flüssig – Flüssig – Phasenzerrfall stattfinden soll. Diese Schritte wurden mehrmals wiederholt, bis die gefundene Lösung auch durch Hinzunahme weiterer Parameter keine besseren Ergebnisse lieferte. Die so bestimmten UNIQUAC Parameter sind im Kapitel 4.4.1 in der Gleichung 4.61 als Parametersatz 2 aufgelistet.

Die Anpassungen lieferten die besten Ergebnisse bei einer Kombination von angepasster Transferenergie und einem angepassten Redlich-Kister Parameter für die Pitzer-Parameter. Für die Wechselwirkungsparameter ergab sich

$$\begin{aligned} \beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}^{(0)}(T, \tilde{x}_{\text{MIM}}) &= (1 - \tilde{x}_{\text{MIM}}) \beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{W}}^{(0)}(T) \\ &+ (1 - \tilde{x}_{\text{MIM}}) \tilde{x}_{\text{MIM}} A_{\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}^{(0)}, \text{WM}, 0} \end{aligned} \quad (4.67)$$

$$\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}^{(1)}(T, \tilde{x}_{\text{MIM}}) = (1 - \tilde{x}_{\text{MIM}}) \beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{W}}^{(1)}(T) \quad (4.68)$$

$$\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-}(T, \tilde{x}_{\text{MIM}}) = (1 - \tilde{x}_{\text{MIM}}) \mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{W}}(T) \quad (4.69)$$

mit den im Anhang A.7.2.1 angegebenen Parametern für Wechselwirkungen in reinem Wasser und dem Zahlenwert für den Redlich-Kister Parameter:

$$A_{\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}^{(0)}, \text{WM}, 0} = 0,381$$

Für die Gibbs'sche Transferenergie von Natriumchlorid aus reinem Wasser ins Lösungsmittelgemisch war eine zweiparametrische Korrelationsgleichung erforderlich:

$$\begin{aligned} \Delta_t \mu_{\text{NaCl}}^{(m)}(T, \tilde{x}_{\text{MIM}}) &= \tilde{x}_{\text{MIM}} \Delta_t \mu_{\text{NaCl}, \text{W} \rightarrow \text{M}}^{(m)}(T) \\ &+ (1 - \tilde{x}_{\text{MIM}}) \tilde{x}_{\text{MIM}} A_{K_{sp}, \text{NaCl}, \text{WM}, 0} \end{aligned} \quad (4.70)$$

Unter der Annahme, dass die Transferentropie von Natriumchlorid nicht von der Temperatur abhängt, ergab sich für die Temperaturabhängigkeit der Gibbs'schen Transferenergie für den Transfer von Wasser in 1-MIM

$$\Delta_t \mu_{\text{NaCl}, \text{W} \rightarrow \text{M}}^{(m)}(T) = \Delta_t \mu_{\text{NaCl}, \text{W} \rightarrow \text{M}}^{(m), 0} - \Delta_t S_{\text{NaCl}, \text{W} \rightarrow \text{M}}^{(m)}(T - T^\circ) \quad (4.71)$$

mit folgenden Zahlenwerten:

$$\begin{aligned}\Delta_t \mu_{\text{NaCl}, W \rightarrow M}^{(m),0} &= 65,29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_t S_{\text{NaCl}, W \rightarrow M}^{(m)} &= -357,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ A_{K_{sp}, \text{NaCl}, WM, 0} &= 16,421 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Die Ergebnisse der Modellierung sind im Anhang B.11 in der Tabelle B.23 zusammengestellt und graphisch im Anhang C.11 in den Abbildungen C.106 bis C.108 gezeigt.

Die Temperatur hat (im untersuchten Bereich) auf die Löslichkeit von Natriumchlorid in wässrigen 1-MIM Lösungen einen geringen Einfluss. Das Modell ist in der Lage die Löslichkeit von Natriumchlorid bis zu 1-MIM Gehalten von  $\tilde{x}_{MIM} \approx 0,3$  gut zu beschreiben<sup>11</sup>. Der mittlere relative Fehler in der Salzmolalität liegt in diesem Bereich bei  $\bar{\delta}_{rel}(\bar{m}_{\text{NaCl}}) = 3,0 \%$ . Bei höheren 1-MIM Gehalten liegen die berechneten Salzkonzentrationen zum Teil deutlich unter den gemessenen. Dies liegt zum einen an den geringen absoluten Salzkonzentrationen (in reinem 1-MIM werden nur ca.  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  Natriumchlorid gelöst), die zu hohen relativen Fehlern führt. Ein weiterer Grund für die schlechte Beschreibung der Salzlöslichkeit in diesem Bereich ist möglicherweise die Unsicherheiten im Debye-Hückel Parameter  $A_\phi$  im Pitzer Ansatz. In diesem Term (vgl. Gleichung 2.51) treten die konzentrationsabhängigen Größen Dichte und Dielektrizitätskonstante auf, die für die Mischungen aus einer linearen Überlagerung aus den Reinstoffdaten approximiert wurden (vgl. Kapitel 4.4.1).

#### 4.4.4. System 1-Propanol + 1-MIM + NaCl

Für den Einfluss von Natriumchlorid auf das Phasengleichgewicht im binären Lösungsmittel (1-Propanol + 1-MIM) wurden in der Literatur keine Daten gefunden. Aus diesem Grund wurden die Redlich-Kister Parameter für alle konzentrationsabhängigen Größen in Mischungen aus 1-Propanol und 1-MIM zu Null gesetzt, d. h. ein linearer Verlauf angenommen.

#### 4.4.5. System H<sub>2</sub>O + 1-Propanol + 1-MIM + NaCl

Von Sahandzhieva [4] wurden Messungen zum Phasengleichgewicht (SLE, LLE und SLLE) im System (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM + Natriumchlorid) bei Temperaturen zwischen 298,04 K und 333,18 K durchgeführt. Außer diesen Messreihen wurden in der Literatur keine weiteren Angaben zu diesem System gefunden.

Um ein System mit drei Lösungsmittelkomponenten berechnen zu können, muss der allgemein formulierte und für ein binäres Lösungsmittelgemisch abgeleitete Ansatz zur Berechnung der Aktivitäten in flüssigen Phasen von Pérez-Salado Kamps [1]

<sup>11</sup>Dies entspricht einem Massenanteil von 1-MIM im gesättigten Zustand von ca. 60 %

erweitert werden. Die allgemeinen Formulierungen für die Anteile der Aktivitätskoeffizienten sind im Anhang A.12 angegeben. Aus den Transferenergien und den Pitzer'schen Wechselwirkungsparameter der ternären, salzhaltigen Randsysteme ergibt sich, mit dem Redlich-Kister Ansatz ohne weitere Parameter, die konzentrationsabhängige Transferenergie von Natriumchlorid aus Wasser ins Lösungsmittelgemisch zu:

$$\begin{aligned}\Delta_t \mu_{\text{NaCl}}^{(m)}(T, \tilde{x}_P, \tilde{x}_{MIM}) &= \tilde{x}_P \Delta_t \mu_{\text{NaCl}, W \rightarrow P}^{(m)}(T) + \tilde{x}_{MIM} \Delta_t \mu_{\text{NaCl}, W \rightarrow M}^{(m)}(T) \\ &+ (1 - \tilde{x}_P - \tilde{x}_{MIM}) \tilde{x}_P A_{K_{sp, \text{NaCl}}, WP, 0} \\ &+ (1 - \tilde{x}_P - \tilde{x}_{MIM}) \tilde{x}_P A_{K_{sp, \text{NaCl}}, WP, 2} (1 - 2\tilde{x}_P - \tilde{x}_{MIM})^2 \\ &+ (1 - \tilde{x}_P - \tilde{x}_{MIM}) \tilde{x}_P A_{K_{sp, \text{NaCl}}, WP, 3} (1 - 2\tilde{x}_P - \tilde{x}_{MIM})^3 \\ &+ (1 - \tilde{x}_P - \tilde{x}_{MIM}) \tilde{x}_{MIM} A_{K_{sp, \text{NaCl}}, WM, 0}\end{aligned}\quad (4.72)$$

und die konzentrationsabhängigen Wechselwirkungsparameter zu:

$$\begin{aligned}\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}^{(0)}(T, \tilde{x}_P, \tilde{x}_{MIM}) &= (1 - \tilde{x}_P - \tilde{x}_{MIM}) \beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, W}^{(0)}(T) \\ &+ (1 - \tilde{x}_P - \tilde{x}_{MIM}) \tilde{x}_{MIM} A_{\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}^{(0)}, WM, 0}\end{aligned}\quad (4.73)$$

$$\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}^{(1)}(T, \tilde{x}_P, \tilde{x}_{MIM}) = (1 - \tilde{x}_P - \tilde{x}_{MIM}) \beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, W}^{(1)}(T) \quad (4.74)$$

$$\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-}(T, \tilde{x}_P, \tilde{x}_{MIM}) = (1 - \tilde{x}_P - \tilde{x}_{MIM}) \mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, W}(T) \quad (4.75)$$

Mit den angepassten Parametern aus den zuvor beschriebenen Randsystemen wurde das gemessene Phasenverhalten des quaternären Systems berechnet. Dabei wurde aufgrund fehlender Daten für die Systeme (1-Propanol + 1-MIM) sowie (1-Propanol + 1-MIM + Natriumchlorid) darauf verzichtet weitere Parameter anzupassen, so dass ausgehend von den bestehenden Modellierungen eine Vorhersage des Phasengleichgewichts im quaternären System durchgeführt wurde. Die Ergebnisse der Vorhersage sind im Anhang B.12 in den Tabellen B.24 bis B.27 zusammengefasst.

Die Vorhersagen liefern im Vergleich zu den ternären Randsystemen erwartungsgemäß schlechtere Ergebnisse. Für 50 der 56 im Experiment beobachteten Fest – Flüssig – Gleichgewichte, 33 der 40 Flüssig – Flüssig – Phasenzerfälle sowie 11 der 14 Fest – Flüssig – Flüssig – Gleichgewichte, wird das Phasenverhalten korrekt wiedergegeben. In der Tabelle 4.7 sind die mittleren absoluten sowie mittleren relativen Fehler für die Konzentrationen in Ober- sowie Unterphase detailliert dargestellt.

Der mittlere relative Fehler für die Salzlöslichkeit beträgt für alle korrekt wiedergegebenen SLE Messwerte 74 %. Dies resultiert jedoch aus der geringen Löslichkeit von Natriumchlorid in Lösungen mit niedrigem Wassergehalt, die vom Modell zu niedrig vorhergesagt werden. Betrachtet man nur die Werte für Lösungsmittelzusammenset-

**Tabelle 4.7.:** LLE und SLLE im quaternären System (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM + Natriumchlorid): Vergleich der Vorhersage mit experimentellen Phasengleichgewichtsdaten von Sahandzhieva [4].

i	LLE				SLLE			
	OPh		UPh		OPh		UPh	
	$\bar{\delta}_{abs}(\xi_i)$ %	$\bar{\delta}_{rel}(\xi_i)$ %	$\bar{\delta}_{abs}(\xi_i)$ %	$\bar{\delta}_{rel}(\xi_i)$ %	$\bar{\delta}_{abs}(\xi_i)$ %	$\bar{\delta}_{rel}(\xi_i)$ %	$\bar{\delta}_{abs}(\xi_i)$ %	$\bar{\delta}_{rel}(\xi_i)$ %
Wasser	5,4	20,6	2,4	3,4	13,2	70,5	2,9	4,2
1-PrOH	4,9	9,1	1,4	15,6	14,2	22,0	1,9	47,7
1-MIM	1,8	12,4	1,1	30,2	3,5	24,6	1,9	85,9
NaCl	1,4	50,4	1,4	9,9	4,4	241,4	1,6	6,1

zungen mit  $\tilde{x}_W > 0,6$  (10 Messwerte), so reduziert sich der mittlere relative Fehler auf 9,0 %.

Für die Feedzusammensetzungen, bei denen Experiment und Vorhersage einen Flüssig – Flüssig – Phasenzерfall korrekt beschreiben, sind die Abweichungen zwischen Mess- und Rechenwerten gut. Der mittlere absolute Fehler im Massenanteil für die organische Oberphase beträgt 3,4 % (relativer Fehler: 23,1 %). Er ist größer als der mittlere Fehler für die wässrige Unterphase, der bei 1,6 % (relativer Fehler: 14,8 %) liegt. Die größten relativen Abweichungen treten für die Oberphase – abgesehen von der Salzkonzentration – im Wassergehalt auf. In der Unterphase wird die 1-MIM Konzentration am schlechtesten wiedergegeben. Für die Messreihen mit einem Fest – Flüssig – Flüssig – Gleichgewicht ergibt sich der mittlere absolute Fehler im Massenanteil für die Oberphase zu 8,8 % (mittlerer relativer Fehler 30,4 %) und für die Unterphase zu 2,1 % (mittlerer relativer Fehler 36,0 %). Auch hier treten die größten Fehler in der Oberphase im Wassergehalt, und für die Unterphase in der 1-MIM Konzentration auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass schon bei der Modellierung des ternären Systems (Wasser + 1-Propanol + Natriumchlorid) im Zweiphasengebiet die wässrige Phase besser beschrieben wurde.

Die Ergebnisse sind in Anbetracht der Komplexität des zu beschreibenden Systems für eine Vorhersage nicht schlecht. Allerdings ist zu erwarten, dass mittels einer breiteren Datenbasis für die Modellierung ein weit besseres Ergebnis zu erzielen wäre. Insbesondere fehlen Daten für die Beschreibung des Phasengleichgewichts der Systeme, in denen kein Wasser enthalten ist. Als Fazit kann man festhalten, dass das Modell prinzipiell in der Lage ist, Fest – Flüssig – Flüssig – Phasengleichgewichte in wässrig-organischen Lösungsmittelgemischen mit darin gelösten starken Elektrolyten konsistent zu beschreiben. Die zur Modellierung benötigte experimentelle Datenbasis muss allerdings – wie üblich bei derart komplexen Systemen – sehr umfangreich sein und möglichst alle Randsysteme abdecken.



## 5. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Modellierung von Phasengleichgewichten in elektrolythaltigen, wässrig-organischen Lösungsmittelgemischen mit und ohne physikalisch bzw. chemisch gelösten Gasen. Dabei wurde der gesamte Konzentrationsbereich des Lösungsmittels (d. h. vom reinen Wasser bis zum wasserfreien, organischen Lösungsmittel(gemisch)) behandelt. Die Aktivitäten der Komponenten in den flüssigen Phasen solcher Systeme wurden mit einem von Pérez-Salado Kamps [1] entwickelten thermodynamischen Modell berechnet. Als Beispielsystem für die simultane Löslichkeit von chemisch reagierenden Gasen diente das System (Wasser + Methanol) + Kohlendioxid + Ammoniak + Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat. Für die Untersuchungen zur Modellierung von Flüssig – Flüssig – Phasengleichgewichten wurden zwei Systeme betrachtet: das System (Wasser + Aceton) + Kohlendioxid + Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat sowie das im BASIL Verfahren vorkommende System (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM + Natriumchlorid). Die dazu verwendete experimentelle Datenbasis wurde in anderen Arbeiten am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern von Jödecke [2], Schäfer [3] und Sahandzhieva [4] erstellt. Ergänzt wurde diese Datenbasis durch eigene experimentelle Untersuchungen.

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zu den thermodynamischen Grundlagen bei der Auslegung und Optimierung von Trennverfahren der Energietechnik, der chemischen Technik und der Umwelttechnik. Sie ist Teil eines umfangreicheren Projekts, in dem die simultane Löslichkeit von Ammoniak und Kohlendioxid in wässrigen, salzhaltigen Lösungen mit organischen Komponenten untersucht wurde.

Bei der Modellierung der Phasengleichgewichte von Systemen, bei denen nur ein Gas vorhanden ist, wurde eine reine physikalische Gaslöslichkeit vorausgesetzt. Auch wurden in Lösung befindliche starke Elektrolyte als komplett dissoziiert angenommen. Die Ergebnisse der Modellierung der Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Methanollösungen zeigte, dass eine genaue Beschreibung des Phasenverhaltens mit dem verwendeten thermodynamischen Modell möglich ist. Dazu wurden die Henry'sche Konstante von Ammoniak in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung aus den Messdaten zusammen mit den Pitzer Wechselwirkungsparametern bestimmt.

Der bei der Zudosierung von starken Elektrolyten (Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat) zu wässrigen Methanollösungen gelöster Gase (Ammoniak bzw. Kohlendioxid) experimentell beobachtete Effekt des Aussalzens wird wiedergegeben. Auch der Übergang in der Kristallstruktur von festem Natriumsulfatdecahydrat zu Natriumsulfat wurde beim Auftreten eines Salzausfalls in solchen Systemen korrekt beschrieben.

---

In Systemen, welche beide Gase (Kohlendioxid und Ammoniak) enthalten, spielen chemische Reaktionen eine entscheidende Rolle. Diese wurden im verwendeten Modell basierend auf der von Lichtfers [5] beschriebenen Modellierung im System Wasser + Kohlendioxid + Ammoniak + Salz berücksichtigt. Um die Reaktionen in wässrig-organischen Lösungsmitteln beschreiben zu können, ist es notwendig die Reaktionskonstanten um Terme aus der Gibbs'schen Transferenergie zu erweitern. Diese Transferenergien wurden, soweit möglich, aus der Literatur übernommen. Für die restlichen Komponenten wurden sie simultan mit den Wechselwirkungsparametern an experimentelle Daten angepasst. Dadurch ist es möglich, das Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System (Wasser + Methanol + Kohlendioxid + Ammoniak) gut zu beschreiben. Der durch die Zugabe von starken Elektrolyten beobachtete Effekt des Einsalzens wird von dem Modell – ohne Anpassung weiterer Wechselwirkungsparameter – qualitativ wiedergegeben.

Die Löslichkeit der Salze Natriumchlorid und Natriumsulfat in wässrigen Lösungen von Aceton wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentell untersucht und modelliert. Auch der experimentell beobachtete Flüssig – Flüssig – Feststoff – Phasenzерfall wird vom Modell korrekt beschrieben. Aufgrund fehlender Messwerte für das Flüssig – Flüssig – Gleichgewicht konnten Vorhersagen zur Ausdehnung des Zweiphasengebiets nicht bewertet werden.

Für die Modellierung des Phasenverhaltens im aus drei Lösungsmitteln bestehenden System (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM + Natriumchlorid) wurden die Gleichungen zur Berechnung der Aktivitäten aus dem von Pérez-Salado Kamps [1] entwickelten Ansatz abgeleitet. Die Löslichkeit von Natriumchlorid in wässrigen Lösungen von 1-MIM und 1-Propanol konnten beschrieben werden. Auch der im propanolhaltigen System auftretende Flüssig – Flüssig – Phasenzерfall wurde zufriedenstellend wiedergegeben. Aus Mangel an experimentellen Daten für die ternären Randsysteme, bei denen 1-Propanol und 1-MIM simultan vorliegen, wurde auf eine Anpassung von Parametern im quaternären System verzichtet und nur eine Vorhersage der Ergebnisse diskutiert. Das Modell ist – mit dem aktuellen Parametersatz – in der Lage, das experimentell beobachtete Phasenverhalten korrekt zu beschreiben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es gelungen ist, mit dem thermodynamischen Modell von Pérez-Salado Kamps [1] das komplexe Phasenverhalten wässriger Lösungsmittelsysteme mit einer oder mehreren organischen Lösungsmitteln mit starken Elektrolyten und gelösten chemisch reagierenden Gasen zu beschreiben. Dabei wurden die Probleme, die bei vorherigen Modellierungen solcher Systeme auftraten (vgl. Jödecke [2] und Schäfer [3]), überwunden.

# Literaturverzeichnis

- [1] PÉREZ-SALADO KAMPS, Á.: Model for the Gibbs Excess Energy of Mixed-Solvent (Chemical-Reacting and Gas-Containing) Electrolyte Systems. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005), S. 201–225
- [2] JÖDECKE, M.: *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen, salzhaltigen Lösungen mit organischen Komponenten*, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2004
- [3] SCHÄFER, D.: *Untersuchungen zur Löslichkeit von Ammoniak und Kohlendioxid in organisch-wässrigen Lösungsmittelgemischen*, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2003
- [4] SAHANDZHIEVA, K.: *Experimentelle Untersuchung von Phasengleichgewichten in Systemen mit Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten*, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2009
- [5] LICHTFERS, U.: *Spektroskopische Untersuchungen zur Ermittlung von Speziesverteilungen im System Ammoniak - Kohlendioxid - Wasser*, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2000
- [6] RUMPF, B.: *Untersuchungen zur Löslichkeit reagierender Gase in Wasser und salzhaltigen wässrigen Lösungen*, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 1992
- [7] KURZ, F.: *Untersuchungen zur simultanen Lösung von Ammoniak und Kohlendioxid in Wasser und salzhaltigen wässrigen Lösungen*, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 1994
- [8] SING, R.: *Untersuchungen zur Löslichkeit von Ammoniak und sauren Gasen in Wasser und wässrigen Lösungen starker Elektrolyte*, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 1998
- [9] MEYER, E.: *Untersuchungen thermodynamischer Eigenschaften beim Lösen saurer Gase in wässrigen Lösungen*, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2002
- [10] ERMATCHKOV, V.: *Phasengleichgewichte in komplexen, chemisch reagierenden Systemen:  $NH_3 + SO_2 + H_2O + \text{Salze}$  und  $CO_2 + H_2O + MDEA/Piperazin$* , Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2006

- [11] EDWARDS, T. J. ; MAURER, G. ; NEWMAN, J. ; PRAUSNITZ, J. M.: Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes. In: *AIChE Journal* 24 (1978), S. 966–976
- [12] PITZER, K. S.: Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. In: *J. Phys. Chem.* 77 (1973), S. 268–277
- [13] THOMSEN, K. ; RASMUSSEN, P.: Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium in gas-aqueous electrolyte systems. In: *Chemical Engineering Science* 54 (1999), S. 1787–1802
- [14] ILIUTA, M. C. ; THOMSEN, K. ; RASMUSSEN, P.: Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part A. Methanol-water-salt systems. In: *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000), S. 2673–2686
- [15] KURZ, F. ; RUMPF, B. ; MAURER, G.: Vapor-liquid-solid equilibria in the system  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  from around 310 to 470 K: New experimental data and modeling. In: *Fluid Phase Equilibria* 104 (1995), S. 261–275
- [16] KURZ, F. ; RUMPF, B. ; SING, R. ; MAURER, G.: Vapor-Liquid and Vapor-Liquid-Solid Equilibria in the System Ammonia-Carbon Dioxide-Sodium Chloride-Water at Temperatures from 313 to 393 K and Pressures up to 3 MPa. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996), S. 3795–3802
- [17] BIELING, V. ; KURZ, F. ; RUMPF, B. ; MAURER, G.: Simultaneous Solubility of Ammonia and Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Sodium Sulfate in the Temperature Range from 313–393 K and Pressures up to 3 MPa. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995), S. 1449–1460
- [18] ABRAMS, D. S. ; PRAUSNITZ, J. M.: Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. In: *AIChE Journal* 21 (1975), S. 116–128
- [19] BONDI, A.: *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*. 1. John Wiley and Sons, Inc., 1968
- [20] HAYDEN, J. G. ; O'CONNELL, G. P.: A generalized method for predicting second virial coefficients. In: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 14 (1975), S. 209–216
- [21] PABALAN, R. T. ; PITZER, K. S.: Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system  $\text{Na-K-Mg-Cl-SO}_4\text{-OH-H}_2\text{O}$ . In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (1987), S. 2429–2443

- [22] BAMBERGER, A.: *Messungen und Korrelation von Hochdruck-Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten in kohlendioxidhaltigen Systemen*, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 1997
- [23] XIA, J. ; JÖDECKE, M. ; PÉREZ-SALADO KAMPS, Á. ; MAURER, G.: Solubility of CO<sub>2</sub> in (CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O). In: *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004), S. 1756–1759
- [24] XIA, J. ; RUMPF, B. ; MAURER, G.: Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions containing sodium acetate or ammonium acetate at temperatures from 313 to 433 K and pressures up to 10 MPa. In: *Fluid Phase Equilibria* 155 (1999), S. 107–125
- [25] REDLICH, O. ; KISTER, A. T.: Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. In: *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948), S. 345–348
- [26] EMONS, H.-H. ; RÖSER, H.: Das Verhalten von Natriumsulfat in Wasser-Alkohol-Gemischen. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 346 (1966), S. 225–233
- [27] EMONS, H.-H. ; RÖSER, H.: Die Beeinflussung der Systeme Kaliumsulfat- bzw. Natriumsulfat-Alkohol-Wasser durch Zusatz von Natrium- oder Kaliumchlorid. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 353 (1967), S. 135–147
- [28] EMONS, H.-H. ; RÖSER, H. ; ROSCHKE, E.: Das Verhalten des reziproken Salzpaars Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2 KCl - K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2 NaCl in Methanol-Wasser-Mischungen. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 375 (1970), S. 281–290
- [29] MERANDA, D. ; FURTER, W. F.: Salt Effects on Vapor-Liquid Equilibrium: Some Anomalies. In: *AIChE Journal* 20 (1974), S. 103–108
- [30] FLEISCHMANN, W. ; MERSMANN, A.: Solubility, Density, and Viscosity for Sodium Sulfate-Methanol-Water Systems at 40°C. In: *J. Chem. Eng. Data* 29 (1984), S. 452–456
- [31] ZHANG, D. ; OKADA, S. ; YAZAWA, A.: Equilibria in the Systems NiSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>OH and CoSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>OH. In: *A. Shigen to Sozai* 105 (1989), S. 481–486
- [32] KALIDAS, C. ; HEFTER, G. ; MARCUS, Y.: Gibbs Energies of Transfer of Cations from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents. In: *Chemical Reviews* 100 (2000), S. 819–852
- [33] HEFTER, G. ; MARCUS, Y. ; WAGHORNE, W. E.: Enthalpies and Entropies of Transfer of Electrolytes and Ions from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents. In: *Chemical Reviews* 102 (2002), S. 2773–2836

- 
- [34] SCHÄFER, D. ; XIA, J. ; VOGT, M. ; PÉREZ-SALADO KAMPS, Á. ; MAURER, G.: Experimental Investigation of the Solubility of Ammonia in Methanol. In: *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007), S. 1653–1659
- [35] INOMATA, H. ; IKAWA, N. ; ARAI, K. ; SAITO, S.: Vapor-Liquid Equilibria for the Ammonia-Methanol-Water System. In: *J. Chem. Eng. Data* 33 (1988), S. 26–29
- [36] PREUSS, H.: Determination of the vapor-liquid equilibrium in the system ammonia-methanol. In: *Leuna protokol S. (Daten und Referenz aus Detherm Datenbank, Dechema e.V.)* (1988), S. 11011
- [37] DOERING, K. E.: Vapor pressures of mixtures ammonia-methyl alcohol. In: *Leuna protokol S. (Daten und Referenz aus Detherm Datenbank, Dechema e.V.)* (1963), S. 5061
- [38] KUDO, S. ; TORIUMI, T.: Total pressure for binary systems of liquid ammonia-alcohols. (1): Liquid  $\text{NH}_3\text{-CH}_3\text{OH}$  systems. Liquid  $\text{NH}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$  Systems. In: *Bull. Chem. Res. Non-Aqueous Solutions Tohoku Univ. (Daten und Referenz aus Detherm Datenbank, Dechema e.V.)* 8 (1959), S. 27–33
- [39] XIEN, X. ; LIHUA, A. ; GUOWEN, Z. ; GENXING, B.: Measurement of Vapor-Liquid Equilibrium Data for Products in Methanol Amination. In: *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao* 9 (1995), S. 97–105
- [40] FENG, Y. ; XIE, R. ; WU, Z. ; MARSH, K. N.: Vapor-Liquid Equilibria for Ammonia + Methanol. In: *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999), S. 401–404. – Addition/Correction *ibidem* 2000, 45, 980
- [41] BRELVI, S. W. ; O'CONNELL, J. P.: Corresponding States Correlations for Liquid Compressibility and Partial Molal Volumes of Gases at Infinite Dilution in Liquids. In: *AIChE Journal* 18 (1972), S. 1239–1243
- [42] MÜLLER, G. ; BENDER, E. ; MAURER, G.: Das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht des ternären Systems Ammoniak-Kohlendioxid-Wasser bei hohen Wassergehalten im Bereich zwischen 373 und 473 Kelvin. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988), S. 148–160
- [43] GÖPPERT, U. ; MAURER, G.: Vapor-liquid equilibria in aqueous solutions of ammonia and carbon dioxide at temperatures between 333 and 393 K and pressures up to 7 MPa. In: *Fluid Phase Equilibria* 41 (1988), S. 153–185
- [44] WEYRICH, F.: *Untersuchungen zum kalorischen Verhalten von Gemischen aus Ammoniak, Kohlendioxid, starken Elektrolyten und Wasser*, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 1997

- [45] PÉREZ-SALADO KAMPS, Á. ; SING, R. ; RUMPF, B. ; MAURER, G.: Influence of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , and  $\text{NaNO}_3$  on the Simultaneous Solubility of Ammonia and Carbon Dioxide in Water. In: *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000), S. 796–809
- [46] URUKOVA, I. ; PÉREZ-SALADO KAMPS, Á. ; MAURER, G.: Solubility of  $\text{CO}_2$  in (Acetone + Water): correlation of experimental data and prediction results from molecular simulation. In: *Ind. Eng. Chem. Res* 48 (2009), S. 4553–4564
- [47] JÖDECKE, M. ; PÉREZ-SALADO KAMPS, Á. ; MAURER, G.: Experimental Investigation of the Solubility of  $\text{CO}_2$  in (Acetone + Water). In: *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007), S. 1003–1009
- [48] BERONIUS, P.: Ionic Association and Ion-Solvent Interactions. The Conductance of Lithium Bromide in Acetone - Water Mixtures at 15–35°C. In: *Acta Chem. Scand. Ser. A* 31 (1977), S. 869–876
- [49] BØJE, L. ; HVIDT, A.: Densities of Aqueous Mixtures of Non-Electrolytes. In: *J. Chem. Thermodyn.* 3 (1971), S. 663–673
- [50] CHEN, X. ; HOU, Y.: Determination of the Density and Viscosity for Liquids and Liquid Mixtures. In: *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao* 5 (1991), S. 237–247
- [51] DASH, U.N. ; MOHANTY, B.K.: Partial molar properties of homologous dicarboxylic acids in aqueous acetone solutions at different temperatures. In: *Indian J. Chem. Sect. A* 35 (1996), S. 188–194
- [52] DAKAR, G.M. ; KORABLEVA, E.Yu.: Entropy of activation of viscous flow and structural characteristics of aqueous solutions of nonelectrolytes at low concentrations. In: *Zh. Fiz. Khim.* 72 (1998), S. 662–666
- [53] DAKAR, G.M. ; KHAKIMOV, P.A.: Peculiarities of changes in adiabatic compressibility of aqueous solutions of acetone and isopropanol in the presence of sodium chloride. In: *Zh. Fiz. Khim.* 71 (1997), S. 633–636
- [54] DIZECHI, M. ; MARSCHALL, E.: Viscosity of Some Binary and Ternary Liquid Mixtures. In: *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982), S. 358–363
- [55] EGOROV, G.I. ; GRUZNOV, E.L. ; KOLKER, A.M.: P-V-X-Properties of Mixtures Water - Acetone at 298.15 K at the Range of Pressure 1–600 Bar. In: *Zh. Fiz. Khim.* 66 (1992), S. 1458–1465
- [56] EGOROV, G.I. ; GRUZNOV, E.L. ; KOLKER, A.M.: The p-V-T-x properties of water - acetone mixtures at 298–323 K and 1–1000 bar. Partial molar volumes. In: *Zh. Fiz. Khim.* 70 (1996), S. 17–23

- [57] FORT, R.J. ; MOORE, W.R.: Adiabatic Compressibilities of Binary Liquid Mixtures. In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 61 (1965), S. 2102–2111
- [58] HAZRA, S.K. ; VENKATESWARLU, C.: The Viscosity of Binary Liquid Mixture Acetone - Water System. In: *Chem. Petrochem. J.* 9 (1978), S. 29–34
- [59] HUGHES, O.L. ; HARTLEY, H.: The effect of small water additions upon the conductivity of electrolytes in non-aqueous solvents. In: *Philos. Mag. (Daten und Referenz aus Detherm Datenbank, Dechema e.V.)* 15 (1933), S. 610–637
- [60] HUGHES, S.R.C.: Conductimetric Studies in Ketonic Solvents. II. Water in Ketones. In: *J. Chem. Soc.* (1956), S. 998–1001
- [61] KAWAIZUMI, F. ; NAKAO, F. ; NOMURA, H.: Partial Molar Volumes and Compressibilities of 1-1 Type Chlorides, Bromides,  $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ , and  $\text{Na}[\text{Ph}_4\text{B}]$  in Water - Acetone Mixtures. In: *J. Chem. Eng. Data* 33 (1988), S. 204–211
- [62] LEBED, V.I. ; EDDIN, F.S.: Physicochemical properties of the solutions of acetic, propionic, butyric, and benzoic acids in water-organic solvents. 1. Systems (acetic acid + water + organic solvent). In: *Zh. Khim. Nevodnykh Rastvorov (Daten und Referenz aus Detherm Datenbank, Dechema e.V.)* 1 (1992), S. 141–152
- [63] LEBED, V.I. ; EDDIN, F.S.: Physicochemical properties of the solutions of acetic, propionic, butyric, and benzoic acids in water-organic solvents. 2. Systems (propionic, butyric, benzoic acids + water + acetone). In: *Zh. Khim. Nevodnykh Rastvorov (Daten und Referenz aus Detherm Datenbank, Dechema e.V.)* 1 (1992), S. 153–165
- [64] NIAZI, M.S.K. ; KHAN, M.Z.I.: Thermodynamic dissociation constants of salicylic and monochloroacetic acids in mixed solvent systems from conductance measurements at 25°C. In: *J. Solution Chem.* 22 (1993), S. 437–456
- [65] NODA, K. ; OHASHI, M. ; ISHIDA, K.: Viscosities and Densities at 298.15 K for Mixtures of Methanol, Acetone and Water. In: *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982), S. 326–328
- [66] OVCINNIKOVA, R.A. ; PENKINA, N.V. ; PORAJ-KOSIC, A.B.: Density and Viscosity of Water - Acetone. In: *Zh. Prikl. Khim.* 55 (1982), S. 1886–1888
- [67] PADOVA, J.: Densities and Molar Volumes of Electrolytes in Mixed Solvents. In: *J. Chem. Phys.* 39 (1963), S. 2599–2602
- [68] POLEDNOVA, J. ; WICHTERLE, I.: Vapour-Liquid Equilibrium in the Acetone - Water System at 101.325 kPa. In: *Fluid Phase Equilibria* 17 (1984), S. 115–121



- [69] STAIRS, R.A.: Viscosity of Dilute Solutions of Salts in Mixed Solvents. In: *Advan. Chem. Ser.* 155 (1976), S. 332–342
- [70] YAMAMOTO, H. ; TOKUNAGA, J. ; KOIKE, K.: Solubility of argon in acetone + water mixed solvent at 288.15, 298.15 and 308.15 K. In: *Can. J. Chem. Eng.* 72 (1994), S. 541–545
- [71] IVANOVA, F. I.: Viscosity of Aqueous - Organic Potassium Chloride Solutions. In: *Viniti (Daten und Referenz aus Detherm Datenbank, Dechema e.V.)* 7607 (1973)
- [72] HARTMANN, H. ; NEUMANN, A. ; RINCK, G.: Die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einiger organischer Flüssigkeiten. In: *Z. Phys. Chem. NF* 44 (1965), S. 204–217
- [73] UOSAKI, Y. ; KITaura, S. ; MORIYOSHI, T.: Static relative permittivities of water + acetone and water + dimethyl sulfoxide under pressures up to 300 MPa at 298.15 K. In: *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997), S. 580–584
- [74] ALBRIGHT, P. S.: Experimental Tests of Recent Theories of the Salting-Out Effect. In: *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937), S. 2098–2104
- [75] SCHIAVO, S. ; FUOSS, R.M. ; MARRUSO, G. ; GUIDA, G.: Ion Pairing of Quaternary Salts in Solvent Mixtures. In: *J. Solution Chem.* 8 (1979), S. 557–571
- [76] NILSSON, A.M. ; BERONIUS, P.: Solvation Phenomena of Lithium Bromide in Acetone - Water Mixtures. In: *Z. Phys. Chem. NF* 79 (1972), S. 83–95
- [77] LYASHCHENKO, A.K. ; KHAR'KIN, V.S. ; LILEEV, A.S. ; ZASETSKII, A.Yu. ; EFREMOV, P.V.: The dielectric properties of low-concentration aqueous solutions of acetone. In: *Zh. Fiz. Khim.* 74 (2000), S. 619–624
- [78] MAASE, M.: Erstes technisches Verfahren mit ionischen Flüssigkeiten. In: *Chemie in unserer Zeit* 38 (2004), S. 434–435
- [79] MAASE, M. ; MASSONNE, K. ; HALBRITTER, K. ; NOE, R. ; BARTSCH, M. ; SIEGEL, W. ; STEGMANN, V. ; FLORES, M. ; HUTTENLOCH, O. ; BECKER, M.: In: *World Patent WO 03/062171* (2003)
- [80] KGAA, Merck: Sicherheitsdatenblatt 1-Methylimidazol. (2003)
- [81] GOFFREDI, M. ; SHELDLOVSKY, T.: Studies of Electrolytic Conductance in Alcohol-Water Mixtures. III. Sodium Chloride in 1-Propanol-Water Mixtures at 15, 25, and 35°C. In: *J. Phys. Chem.* 87 (1967), S. 2176–2181

- 
- [82] MIKHAIL, S. Z. ; KIMEL, W. R.: Densities and Viscosities of 1-Propanol-Water Mixtures. In: *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963), S. 323–328
- [83] BENSON, G. C. ; KIYOHARA, O.: Thermodynamics of Aqueous Mixtures of Nonelectrolytes. I. Excess Volumes of Water - n-Alcohol Mixtures at Several Temperatures. In: *J. Solution Chem.* 9 (1980), S. 791–804
- [84] MORI, H. ; IWATA, S. ; KAWACHI, T. ; MATSUBARA, T. ; NOBUOKA, Y. ; ARAGAKI, T.: Practical Correlation of Excess Molar Volumes of Binary, Ternary and Quaternary Mixtures of Water, Methanol, Ethanol and 1-Propanol by an NRTL-Type Equation. In: *Journal of Chemical Engineering of Japan* 37 (2004), S. 850–857
- [85] LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Band 1 - Dichten flüssiger Systeme und deren Wärmekapazität*. Springer Verlag, 1977
- [86] CHU, K.-Y. ; THOMPSON, R.: Densities and Refractive Indices of Alcohol-Water Solutions. In: *J. Chem. Eng. Data* 7 (1962), S. 358–360
- [87] SLUSHER, T. J. ; CUMMINGS, P. T. ; HU, Y. ; VEGA, C. A. ; O'CONNELL, J.: Vapor-Liquid Equilibrium and Density Measurements of Tetraalkylammonium Bromide + Propanol + Water Systems. In: *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995), S. 792–798
- [88] ROUSSY, G. ; BOULE, P.: Mesure de la permittivité complexe en ondes centimétriques par une méthode de cavité résonnante. In: *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique* 64 (1967), S. 529–533
- [89] ÅKERLÖF, G.: Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures. In: *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932), S. 4125–4139
- [90] BEZMAN, R. D. ; CASASSA, E. F. ; KAY, R. L.: The temperature dependence of the dielectric constants of alkanols. In: *Journal of Molecular Liquids* 73,74 (1997), S. 397–402
- [91] D'APRANO, A. ; DONATO, D. I. ; CAPONETTI, E.: The Static Dielectric Constant of Solutions of Water in n-Alcohols at 15, 25, 35, and 45°C. In: *J. Solution Chem.* 8 (1979), S. 135–146
- [92] REID, R. C. ; PRAUSNITZ, J. M. ; POLING, B. E.: *The Properties of Gases and Liquids*. 4. McGraw-Hill Book Company, 1986
- [93] PETEK, A. ; BRADEŠKO, L. ; ŽILNIK, L. F. ; ZUPANČIČ, S.: Distillation of water - N-methylimidazole system. In: *Acta Chim. Slov.* 48 (2001), S. 515–520

- [94] GMEHLING, J. ; ONKEN, U.: *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Aqueous-Organic Systems*. Dechema, 1977
- [95] GMEHLING, J. ; ONKEN, U. ; ARLT, W.: *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Aqueous-Organic Systems (Supplement 1)*. Dechema, 1981
- [96] SMIRNOVA, N. A.: Untersuchung des Dampf-Fluessig-Gleichgewichts fuer die Systeme n-Propanol - Wasser und n-Propanol - Propylacetat. In: *Vestn. Leningr. Univ. Ser. 4 Fiz. Khim.* 16 (1959), S. 80–93
- [97] CHOU, T.-J. ; TANIOKA, A. ; TSENG, H.-C.: Salting Effect on the Liquid - Liquid Equilibria for the Partially Miscible Systems of n-Propanol - Water and i-Propanol - Water. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998), S. 2039–2044
- [98] GOMIS, V. ; RUIZ, F. ; DE VERA, G. ; LÓPEZ, E. ; SAQUETE, M. D.: Liquid - liquid - solid equilibria for the ternary systems water - sodium chloride or potassium chloride - 1-propanol or 2-propanol. In: *Fluid Phase Equilibria* 98 (1994), S. 141–147
- [99] AL-RUB, F. A. A. ; BANAT, F. A. ; SIMANDL, J.: Isothermoal vapor-liquid equilibria of 1-Propanol - water -salt mixtures. In: *Chemical Engineering Journal* 74 (1999), S. 205–210
- [100] SAUL, A. ; WAGNER, W.: International equations for the saturation properties of ordinary water substance. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 16 (1992), S. 893–901
- [101] LEMMON, E. ; SPAN, R.: Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids. In: *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006), S. 785–850
- [102] HALES, J. L. ; ELLENDER, J. H.: Liquid densities from 293 K to 490 K of nine aliphatic alcohols. In: *J. Chem. Thermodynamics* 8 (1976), S. 1177–1184
- [103] WAGNER, W.: *Thermofluids*. Bd. Version 1.0, Build 1.0.0. Springer, 2006
- [104] BRADLEY, D. J. ; PITZER, K. S.: Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350°C and 1 kbar. In: *J. Phys. Chem.* 83 (1979), S. 1599–1603
- [105] BIELING, V. ; RUMPF, B. ; STREPP, F. ; MAURER, G.: An evolutionary optimization method for modeling the solubility of ammonia and carbon dioxide in aqueous solutions. In: *Fluid Phase Equilibria* 53 (1989), S. 251–259
- [106] RUMPF, B. ; MAURER, G.: An Experimental and Theoretical Investigation on the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Strong Electrolytes. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97 (1993), S. 85–97

- [107] DDB, Dortmund Data B.: DDBST Software and Separation Technology GmbH. Version 2001
- [108] RUMPF, B. ; WEYRICH, F. ; MAURER, G.: Enthalpy of dilution in aqueous systems of single solutes ammonia, sodium sulfate and ammonium sulfate: Experimental results and modeling. In: *Thermochimica Acta* 303 (1997), S. 77–91
- [109] LICHTFERS, U. ; RUMPF, B.: An infrared spectroscopic investigation on the species distribution in the system  $\text{NH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . In: *Thermodynamic Properties of Complex Fluid Mixtures, Research Report, Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG* Bd. Version 1.0, Build 1.0.0. Wiley/VCH, 2004, S. 92–119
- [110] SILVESTER, L. F. ; PITZER, K. S.: Thermodynamics of electrolytes. 8. High temperature properties, including enthalpy and heat capacity, with application to sodium chloride. In: *J. Phys. Chem.* 81 (1977), S. 1822–1828
- [111] BARTHEL, J. ; NEUEDER, R. ; LAUERMANN, G.: Vapor pressure measurements on nonaqueous solutions. 1. Alkali metal salts in methanol. In: *J. Solution Chem.* 14 (1985), S. 621–633
- [112] ROGERS, P. S. Z. ; PITZER, K. S.: High-temperature thermodynamic properties of aqueous sodium sulfate solutions. In: *J. Phys. Chem.* 85 (1981), S. 2886–2895
- [113] PEIPER, J. C. ; PITZER, Kenneth S.: Thermodynamics of aqueous carbonate solutions including mixtures of sodium carbonate, bicarbonate, and chloride. In: *J. Chem. Thermodynamics* 14 (1982), S. 613–638
- [114] HOLMES, H. F. ; BUSEY, R. H. ; SIMONSON, J. M. ; MESMER, R. E. ; ARCHER, D. G. ; WOOD, R. H.: The enthalpy of dilution of  $\text{HCl}(\text{aq})$  to 648 K and 40 MPa. In: *J. Chem. Thermodynamics* 19 (1987), S. 863–890
- [115] THIESSEN, W. E. ; SIMONSON, J. M.: Enthalpy of DSilution and the Thermodynamics of  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$  to 523 K and 35 MPa. In: *J. Phys. Chem.* 94 (1990), S. 7794–7800
- [116] PABALAN, R. T. ; PITZER, K. S.: Thermodynamics of  $\text{NaOH}(\text{aq})$  in hydrothermal solutions. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (1987), S. 829–837
- [117] RUMPF, B. ; NICOLAISEN, H. ; ÖCAL, C. ; MAURER, G.: Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: experimental results and correlation. In: *J. Solution Chem.* 23 (1994), S. 431–447
- [118] RUMPF, B. ; NICOLAISEN, H. ; MAURER, G.: Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of ammonium chloride at temperatures from 313 K to 433 K and pressures up to 10 MPa. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 98 (1994), S. 1077–1081

- [119] SING, R. ; RUMPF, B. ; MAURER, G.: Solubility of ammonia in aqueous solutions of single electrolytes sodium chloride, sodium nitrate, sodium acetate, and sodium hydroxide. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999), S. 2098–2109
- [120] PÉREZ-SALADO KAMPS, Á. ; MEYER, E. ; ERMATCHKOV, V. ; MAURER, G.: Enthalpy of dilution of ( $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) and of ( $\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) in pure water: experimental results and modeling. In: *Fluid Phase Equilibria* 230 (2005), S. 153–169
- [121] PATTERSON, C. S. ; SLOCUM, G. H. ; BUSEY, R. H. ; MESSMER, R. E.: Carbonate equilibria in hydrothermal systems: First ionization of carbonic acid in NaCl media to 300°C. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 (1982), S. 1653–1663
- [122] PATTERSON, C. S. ; BUSEY, R. H. ; MESSMER, R. E.: Second ionization of carbonic acid in NaCl media to 250°C. In: *J. Solution Chem.* 13 (1984), S. 647–661
- [123] BREWER, L.: Thermodynamic values for desulfurization processes; in: Flue gas desulfurization. In: HUDSON, J. L. (Hrsg.) ; ROCHELLE, G. T. (Hrsg.): *ACS Symposium series No. 188*. 1982, S. 1–39
- [124] RUMPF, B. ; MAURER, G.: An Experimental and Theoretical Investigation on the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Strong Electrolytes. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993), S. 1780–1789
- [125] XIA, J.: *Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in salzhaltigen, wäßrigen Lösungen*, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 1998

# A. Ergänzungen zur Modellierung

## A.1. Dampfdrücke der Lösungsmittelkomponenten

Für die Berechnung des Dampfdruckes der reinen Lösungsmittelkomponenten wird als Korrelationsgleichung

$$\ln \left( \frac{p_i^s}{p_{c,i}} \right) = \frac{T_{c,i}}{T} \cdot (a_1 \Theta + a_2 \Theta^{1,5} + a_3 \Theta^3 + a_4 \Theta^{3,5} + a_5 \Theta^4 + a_6 \Theta^6 + a_7 \Theta^{7,5}) \quad (\text{A.1})$$

verwendet. Die in diesen Gleichungen benutzte reduzierte Temperatur  $\Theta$  ist definiert als:

$$\Theta = 1 - \frac{T}{T_c} \quad (\text{A.2})$$

Für Wasser wird die Korrelationsgleichung von Saul und Wagner [100] (für Temperaturen zwischen 273 K und 647 K), für Methanol und 1-Propanol von Reid et al. [92] verwendet (für Temperaturen zwischen 288 K und 512,6 K). Für Aceton wird die Korrelationsgleichung aus Ref. [47] verwendet, die auf Ergebnissen aus der Zustandsgleichung von Lemmon und Span [101] (für Temperaturen zwischen 178,5 K und 508,1 K) basiert. Die in der Gleichung A.1 verwendeten Koeffizienten  $a_i$  sind in der Tabelle A.1, und die kritischen Daten der Lösungsmittel in Tabelle A.3 aufgelistet.

**Tabelle A.1.:** Koeffizienten der Gleichung A.1 zur Berechnung des Dampfdrucks von Wasser, Methanol, Aceton und 1-Propanol.

Koeffizient	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH
$a_1$	−7,85823	−8,54796	−7,6492	−8.05594
$a_2$	1,83991	0,76982	1,6984	0,0425183
$a_3$	−11,7811	−3,1085	−3,31851	−7,51296
$a_4$	22,6705	—	—	—
$a_5$	−15,9393	—	—	—
$a_6$	—	1,544814	−1,614	6,89004
$a_7$	1,77516	—	—	—

## A.2. Siededichten der Lösungsmittelkomponenten

Für die Berechnung der Siededichten der reinen, flüssigen Lösungsmittelkomponenten im Siedezustand wird die von Saul und Wagner [100] angegebene Gleichung verwendet:

$$\frac{\rho'_i}{\rho_{c,i}} = 1 + b_1\Theta^{\frac{1}{3}} + b_2\Theta^{\frac{2}{3}} + b_3\Theta + b_4\Theta^{\frac{4}{3}} + b_5\Theta^{\frac{5}{3}} + b_6\Theta^{\frac{16}{3}} + b_7\Theta^{\frac{43}{3}} + b_8\Theta^{\frac{110}{3}} \quad (\text{A.3})$$

Mit der in Gleichung A.2 definierten reduzierten Temperatur  $\Theta$ . Für Wasser wurde die Korrelation von Saul und Wagner [100] (für Temperaturen zwischen 273 K und 647 K), für Methanol von Hales und Ellender [102] (für Temperaturen von 273 K bis 440 K) und für Aceton von Jödecke et al. [47] übernommen. Die Korrelation für Aceton basiert auf berechneten Werten aus dem Programmpaket Thermofluids von Wagner [103], (für Temperaturen zwischen 205 K und 505 K) mit der thermischen Zustandsgleichung von Lemmon und Span [101].

**Tabelle A.2.:** Koeffizienten der Gleichung A.3 zur Berechnung der Siededichte der reinen Lösungsmittelkomponenten Wasser, Methanol und Aceton.

Koeffizient	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
$b_1$	1,99206	1,58879	2,39742
$b_2$	1,10123	−3,33904	−3,48932
$b_3$	−	11,14594	11,6854
$b_4$	−	−14,82631	−13,7546
$b_5$	−0,512506	7,08868	6,2061
$b_6$	−1,75263	−	−
$b_7$	−45,4485	−	−
$b_8$	−675615	−	−

Die für die Berechnung der Siededichten und Dampfdrücke verwendeten kritischen Daten der Lösungsmittelkomponenten sind in der Tabelle A.3 aufgelistet.

**Tabelle A.3.:** Kritische Daten der Lösungsmittelkomponenten.

Stoff	$T_{c,i} / (\text{K})$	$p_{c,i} / (\text{MPa})$	$\rho_{c,i} / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
H <sub>2</sub> O	647,14	22,064	322,0
CH <sub>3</sub> OH	512,64	8,09	272,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	508,1	4,7	273,6
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	536,8	5,17	−

Die für die Berechnung des Debye-Hückel Terms notwendige spezifische Dichte des Lösungsmittelgemisches wird ebenso aus empirischen Korrelationen bestimmt. Für ein binäres Lösungsmittelgemisch – bestehend aus Wasser (W) und einer organischen Komponente (LM) – wird die Dichte mit Hilfe eines Redlich-Kister Ansatzes und den Werten für die reinen Lösungsmittelkomponenten berechnet (vgl. Pérez-Salado Kamps [1]). Die Dichte ergibt sich somit zu:

$$\rho = \frac{\tilde{x}_W M_W + \tilde{x}_{LM} M_{LM}}{\tilde{x}_W \frac{M_W}{\rho_W} + \tilde{x}_{LM} \frac{M_{LM}}{\rho_{LM}} + \tilde{x}_W \tilde{x}_{LM} \sum_{n=0}^{\infty} A_{v,n} (1 - 2\tilde{x}_{LM})^n} \quad (\text{A.4})$$

Dabei sind  $\rho_W$  und  $\rho_{LM}$  die spezifischen Dichten von reinem Wasser und der organischen Komponente (vgl. Gleichung A.3) und  $M_W$  und  $M_{LM}$  deren Molmassen in der Einheit  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Redlich-Kister Parameter für das Gemisch Wasser und Methanol wurden von Pérez-Salado Kamps [1] übernommen und sind in Tabelle A.4 aufgelistet.

**Tabelle A.4.:** Redlich-Kister Parameter zur Berechnung der Dichte der binären Lösungsmittelmischung Wasser + Methanol mittels Gleichung A.4 aus Ref. [1] (für Temperaturen zwischen 263 K und 353 K).

n	$A_{v,n} / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
1	$-4,070 \cdot 10^{-3}$
2	$-0,232 \cdot 10^{-3}$
3	$0,544 \cdot 10^{-3}$
4	$0,686 \cdot 10^{-3}$

### A.3. Dielektrizitätskonstanten

Die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_W$  von Wasser wird nach den Angaben von Bradley und Pitzer [104] (für Temperaturen zwischen 273 K und 623 K) berechnet:

$$\epsilon_W(T, p) = U_1 \cdot \exp [U_2 \cdot (T/\text{K}) + U_3 \cdot (T/\text{K})^2] + C \cdot \ln \left( \frac{B + 10 \cdot (p/\text{MPa})}{B + 1000} \right) \quad (\text{A.5})$$

mit:

$$C = U_4 + \frac{U_5}{U_6 + (T/\text{K})} \quad (\text{A.6})$$

$$B = U_7 + \frac{U_8}{(T/\text{K})} + U_9 \cdot (T/\text{K}) \quad (\text{A.7})$$



und den Koeffizienten:

$$\begin{array}{ll}
 U_1 &= 3,4279 \cdot 10^2 \\
 U_2 &= -5,0866 \cdot 10^{-3} \\
 U_3 &= 9,4690 \cdot 10^{-7} \\
 U_4 &= -2,0525 \\
 U_5 &= 3,1159 \cdot 10^3 \\
 U_6 &= -1,8289 \cdot 10^2 \\
 U_7 &= -8,0325 \cdot 10^3 \\
 U_8 &= 4,2142 \cdot 10^6 \\
 U_9 &= 2,1417
 \end{array}$$

Für den in dieser Arbeit untersuchten Zustandsbereich wird für den Druck  $p$  in Gleichung A.5 der Siededruck  $p_W^s$  eingesetzt.

Die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_M$  von Methanol wird aus Ref. [1] übernommen und ist gültig im Temperaturbereich von 228 K bis 511 K:

$$\epsilon_M(T) = -119,39 + \frac{18517,3}{(T/K)} + 18,4557 \cdot \ln(T/K) - 0,0507761 \cdot (T/K) \quad (\text{A.8})$$

Für die konzentrationsabhängige Dielektrizitätskonstante in einem binären (wässrigen) Lösungsmittelgemisch im Temperaturbereich von 228 K bis 511 K wird der Ansatz

$$\epsilon = \frac{\epsilon_W \tilde{x}_W \frac{M_W}{\rho_W} + \epsilon_{LM} \tilde{x}_{LM} \frac{M_{LM}}{\rho_{LM}}}{\tilde{x}_W \frac{M_W}{\rho_W} + \tilde{x}_{LM} \frac{M_{LM}}{\rho_{LM}}} + \tilde{x}_W \tilde{x}_{LM} \sum_{n=0}^{\infty} A_{\epsilon,n} (1 - 2\tilde{x}_{LM})^n \quad (\text{A.9})$$

verwendet [1].

Für das Lösungsmittelgemisch Wasser und Methanol werden die temperaturabhängigen Koeffizienten  $A_{\epsilon,n}$  der Gleichung A.9 ebenso von Pérez-Salado Kamps [1] übernommen. Sie wurden an Messdaten im Temperaturbereich von 228 K bis 328 K angepasst und lauten:

$$\begin{aligned}
 A_{\epsilon,0} &= -25,18 + \frac{11167,5}{(T/K)} \\
 A_{\epsilon,1} &= -5,388 + \frac{3554,87}{(T/K)} \\
 A_{\epsilon,2} &= -27,03 + \frac{10688,6}{(T/K)} \\
 A_{\epsilon,3} &= -17,01 + \frac{6253,18}{(T/K)}
 \end{aligned}$$

## A.4. Henry'sche Konstanten

Die Henry'sche Konstante, formuliert in der Molalitätsskala, zur Beschreibung der Löslichkeit eines Gases  $i$  in einem reinen Lösungsmittel  $LM$  wird durch die Gleichung

$$\ln \left( \frac{H_i^{(m)}(T, p_{LM}^s)}{\text{MPa}} \right) = A_i + \frac{B_i}{(T/\text{K})} + C_i \cdot \ln(T/\text{K}) + D_i \cdot (T/\text{K}) + \frac{E_i}{(T/\text{K})^2} \quad (\text{A.10})$$

beschrieben. Die Koeffizienten für die Henry'schen Konstanten von Ammoniak und Kohlendioxid in reinem Wasser werden aus den Arbeiten von Bieling et al. [105] bzw. Rumpf und Maurer [106] entnommen. Die Henry'sche Konstante für Kohlendioxid in reinem Methanol wird von Pérez-Salado Kamps [1], und in reinem Aceton von Jödecke et al. [47] übernommen. Die Koeffizienten in Gleichung A.10 sind in der Tabelle A.5 aufgeführt.

**Tabelle A.5.:** Koeffizienten der Gleichung A.10 für die Berechnung der Henry'schen Konstanten in einem reinen Lösungsmittel.

Gas	LM	$A_i$	$B_i$	$C_i$	$D_i$	$E_i$
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	192,8764	−9624,41	−28,749	0,01441	−
"	CH <sub>3</sub> OH	−118,349	1022,94	22,4222	−0,0455865	−
"	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	152,6641	−6575,78	−24,5996	0,0276539	−
NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	3,93207	−1879,02	−	−	−355134,1

Für die Konzentrationsabhängigkeit des Logarithmus der Henry'schen Konstante wird der übliche Redlich-Kister Ansatz gewählt (vgl. Gleichung 4.3). Für Kohlendioxid im Lösungsmittelgemisch (Wasser + Methanol) ergeben sich die temperaturabhängigen Parameter nach Pérez-Salado Kamps [1] zu

$$A_{\ln H_{\text{CO}_2}^{(m)}, WM,0} = -5,80658 + \frac{1907,67}{(T/\text{K})}$$

und in (Wasser + Aceton) nach Ref. [47] zu

$$A_{\ln H_{\text{CO}_2}^{(m)}, WA,0} = -7,579 + \frac{1750}{(T/\text{K})}$$

$$A_{\ln H_{\text{CO}_2}^{(m)}, WA,1} = -9,388 + \frac{3024}{(T/\text{K})}$$

$$A_{\ln H_{\text{CO}_2}^{(m)}, WA,2} = -4,865 + \frac{1672}{(T/\text{K})}$$

## A.5. Partielle molare Volumina

Zur Berechnung der partiellen molaren Volumina der gelösten Gase Kohlendioxid und Ammoniak in binären, wässrigen Lösungsmittelgemischen werden Daten für die reinen Lösungsmittel benötigt, die anschließend mithilfe eines Redlich-Kister Ansatzes miteinander über den gesamten Lösungsmittelkonzentrationsbereich verbunden werden. Die Werte für das reine Lösungsmittel Wasser werden nach der Methode von Brelvi und O'Connell [41] berechnet. Die dazu benötigten charakteristischen Volumina  $v_i^+$  sind aus der Arbeit von Edwards et al. [11] entnommen und in der Tabelle A.6 angegeben.

**Tabelle A.6.:** Charakteristische Volumina zur Abschätzung des partiellen molaren Volumen in Wasser nach Edwards et al. [11].

i	$v_i^+ / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
H <sub>2</sub> O	46,4
CO <sub>2</sub>	80,0
NH <sub>3</sub>	65,2

Das partielle molare Volumen von Kohlendioxid in reinem Methanol und im wässrigen Lösungsmittelgemisch wurde von Pérez-Salado Kamps [1] an Messdaten von Xia et al. [23] angepasst. In reinem Methanol ergibt sich daraus

$$v_{\text{CO}_2, M}^\infty / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = -0,63 - 0,4555 \cdot (T/\text{K})$$

mit den Redlich-Kister Parametern für die Mischung:

$$\begin{aligned} \frac{A_{v_{\text{CO}_2, W, A, 0}}^\infty}{(\text{cm}^3/\text{mol})} &= 658,5 - \frac{2,432 \cdot 10^5}{(T/\text{K})} \\ \frac{A_{v_{\text{CO}_2, W, A, 1}}^\infty}{(\text{cm}^3/\text{mol})} &= -3153 + \frac{1,079 \cdot 10^6}{(T/\text{K})} \\ \frac{A_{v_{\text{CO}_2, W, A, 2}}^\infty}{(\text{cm}^3/\text{mol})} &= -937,8 + \frac{4,211 \cdot 10^5}{(T/\text{K})} \end{aligned}$$

Für Aceton wird die Korrelation nach Urukova et al. [46] verwendet

$$v_{\text{CO}_2, A}^\infty / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = -293,9326 + 0,304532 \cdot (T/\text{K})$$

mit den Redlich-Kister Parametern für die Mischung:

$$\begin{aligned}\frac{A_{v_{\text{CO}_2, W A, 0}}^{\infty}}{(\text{cm}^3/\text{mol})} &= 1605 - \frac{1,118 \cdot 10^6}{(T/\text{K})} \\ \frac{A_{v_{\text{CO}_2, W A, 1}}^{\infty}}{(\text{cm}^3/\text{mol})} &= -312,6 + \frac{3,026 \cdot 10^5}{(T/\text{K})} \\ \frac{A_{v_{\text{CO}_2, W A, 2}}^{\infty}}{(\text{cm}^3/\text{mol})} &= -3942 + \frac{1,629 \cdot 10^6}{(T/\text{K})}\end{aligned}$$

## A.6. UNIQUAC Parameter

Die für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Lösungsmittelkomponenten benötigten Reinstoff- und Wechselwirkungsparameter des UNIQUAC Terms sind in Tabellen A.7 bzw. A.8 gegeben. Die Zahlenwerte für Wasser und Methanol sind aus Pérez-Salado Kamps [1] übernommen. Die Reinstoffdaten wurden dort aus der Dortmund Data Bank [107] übernommen; die Wechselwirkungsparameter wurden in Ref. [1] an Dampf – Flüssigkeit Gleichgewichte Daten angepasst. Für Aceton, 1-Propanol und 1-MIM werden in der vorliegenden Arbeit die Reinstoffdaten nach Bondi [19] berechnet. Die binären Wechselwirkungsparameter zwischen Aceton und Wasser werden aus Ref. [46] übernommen, und für 1-Propanol + Wasser bzw. 1-MIM + Wasser im Rahmen dieser Arbeit an experimentelle Dampf – Flüssigkeit Gleichgewichtsdaten angepasst (vgl. Kapitel 4.4.1).

**Tabelle A.7.:** Reinstoffparameter der Lösungsmittelkomponenten für den UNIQUAC Ansatz.

Stoff	$r_i$	$q_i$
Wasser	0,92	1,4
Methanol	1,43111	1,432
Aceton	2,5735	2,336
1-Propanol	2,77983	2,512
1-MIM	3,12327	2,14

**Tabelle A.8.:** Koeffizienten der temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameter der UNIQUAC Gleichung 2.45.

i	j	$a_{ij}$	$b_{ij}$
Wasser	Methanol	-2,13375	790,08082
Methanol	Wasser	1,81344	-728,69338
Wasser	Aceton	-1,9119	693,76
Aceton	Wasser	2,7366	-1289,2

## A.7. Wechselwirkungsparameter

### A.7.1. Wechselwirkungsparameter in Systemen (Gas + Lösungsmittel)

#### A.7.1.1. CO<sub>2</sub>

Die binären und ternären Wechselwirkungsparameter  $\beta_{\text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{W}}^{(0)}$  und  $\mu_{\text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{W}}$  im System Kohlendioxid + Wasser werden aufgrund der selbst bei hohen Drücken geringen Konzentration des neutral gelösten Kohlendioxids in der flüssigen Phase nach Rumpf und Maurer [106] zu Null gesetzt.

In reinem Methanol werden die Wechselwirkungsparameter von Pérez-Salado Kamps [1] simultan (mit dem partiellen molaren Volumen von Kohlendioxid in Methanol) an experimentelle Daten von Xia et al. [23] im Temperaturbereich von 313 K bis 393 K angepasst. Die daraus resultierenden Werte sind:

$$\beta_{\text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{M}}^{(0)} = 0,065421 - \frac{25,828}{(T/\text{K})} \quad (\text{A.11})$$

$$\mu_{\text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{M}} = -1,3275 \cdot 10^{-3} + \frac{0,4333}{(T/\text{K})} \quad (\text{A.12})$$

Für den Übergang von den reinen Lösungsmitteln zu einer Mischung aus Wasser und Methanol wird für den binären und ternären Wechselwirkungsparameter jeweils ein temperaturabhängiger Redlich-Kister Parameter verwendet:

$$A_{\beta_{\text{CO}_2, \text{CO}_2}^{(0)}, \text{WM}, 0} = -0,29602 + \frac{71,949}{(T/\text{K})}$$

$$A_{\mu_{\text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{CO}_2}, \text{WM}, 0} = 0,0002955 + \frac{0,037792}{(T/\text{K})}$$

Für das reine organische Lösungsmittel Aceton wird die Modellierung von Urukova et al. [46] verwendet, die auf experimentellen Daten (im Temperaturbereich von 313 K bis 393 K) von Jödecke et al. [47] beruht. Die Wechselwirkungsparameter sind:

$$\beta_{\text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{A}}^{(0)} = 0,02267 - \frac{11,25}{(T/\text{K})} \quad (\text{A.13})$$

$$\mu_{\text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{A}} = -2,467 \cdot 10^{-4} + \frac{0,09259}{(T/\text{K})} \quad (\text{A.14})$$

Die Konzentrationsabhängigkeit dieser Parameter in einer Mischung aus Wasser und Aceton wird mittels der Redlich-Kister Parameter

$$A_{\beta_{\text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{WA}, 0}}^{(0)} = 0,45 - \frac{119}{(T/\text{K})}$$

$$A_{\mu_{\text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{CO}_2, \text{WA}, 0}} = -0,00725 + \frac{2}{(T/\text{K})}$$

beschrieben.

#### A.7.1.2. $\text{NH}_3$

Die Wechselwirkungsparameter im System Ammoniak + Wasser wurden von Weyrich [44] (vgl. auch Rumpf et al. [108]) durch Anpassungen an Verdünnungsenthalpien in diesem System im Temperaturbereich zwischen 313,15 K und 393,15 K ermittelt. Für den binären und ternären Wechselwirkungsparameter ergeben sich die Werte<sup>1</sup>:

$$\beta_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{W}}^{(0)} = -0,01979 + \frac{9,864}{(T/\text{K})} \quad (\text{A.15})$$

$$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{W}} = 5,539 \cdot 10^{-3} - \frac{0,1789}{(T/\text{K})} - 8,91 \cdot 10^{-4} \cdot (T/\text{K}) \quad (\text{A.16})$$

#### A.7.1.3. $\text{CO}_2 + \text{NH}_3$

Die Wechselwirkungsparameter für das chemisch reagierende System Ammoniak + Kohlendioxid + Wasser wurden von Lichtfers [5] (vgl. auch Ref. [109]) simultan an spektroskopische Untersuchungen im Temperaturbereich zwischen 313 K und 393 K zur Speziesverteilung und Angaben zum Phasengleichgewicht (Kurz et al. [15], Müller

---

<sup>1</sup>Anmerkung: in den zitierten Referenzen ist ein Tippfehler im dritten Term des ternären Wechselwirkungsparameter unterlaufen.

et al. [42] und Göppert und Maurer [43]) angepasst. Die Temperaturabhängigkeit der binären Parameter wird durch die Funktion

$$f(T) = A + \frac{B}{(T/K)} + C \cdot (T/K) \quad (\text{A.17})$$

beschrieben. Die ternären Parameter wurden als temperaturunabhängig angenommen (vgl. Tabelle A.9).

**Tabelle A.9.:** Koeffizienten zur Berechnung der Wechselwirkungsparameter im System (Wasser + Kohlendioxid + Ammoniak).

Parameter	A	B	C
$\beta_{\text{CO}_2, \text{HCO}_3^-, \text{W}}^{(0)}$	-10,7878	1880,32	0,0156
$\beta_{\text{NH}_3, \text{HCO}_3^-, \text{W}}^{(0)}$	-0,022	—	—
$\beta_{\text{NH}_3, \text{CO}_3^{2-}, \text{W}}^{(0)}$	0,3719	-80,6147	—
$\beta_{\text{NH}_3, \text{NH}_2\text{COO}^-, \text{W}}^{(0)}$	0,0405	—	—
$\beta_{\text{NH}_4^+, \text{HCO}_3^-, \text{W}}^{(0)}$	0,0467	-12,831	—
$\beta_{\text{NH}_4^+, \text{CO}_3^{2-}, \text{W}}^{(0)}$	-0,3564	107,7518	—
$\beta_{\text{NH}_4^+, \text{CO}_3^{2-}, \text{W}}^{(1)}$	-4,2073	1765,1379	—
$\beta_{\text{NH}_4^+, \text{NH}_2\text{COO}^-, \text{W}}^{(0)}$	0,0321	3,5624	—
$\mu_{\text{CO}_2, \text{NH}_4^+, \text{HCO}_3^-, \text{W}}$	-0,0024	—	—
$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_4^+, \text{NH}_2\text{COO}^-, \text{W}}$	-0,0007	—	—
$\mu_{\text{NH}_4^+, \text{NH}_4^+, \text{NH}_2\text{COO}^-, \text{W}}$	-0,0011	—	—

### A.7.2. Wechselwirkungsparameter in Systemen (Salz + Lösungsmittel)

Die ternären Wechselwirkungsparameter  $\mu_{M,M,X}$  und  $\mu_{M,X,X}$  werden in der Literatur zum Teil mit Hilfe des Parameters  $C^\phi$  für den osmotischen Koeffizienten (vgl. Pitzer [12]) beschrieben. Dabei gilt:

$$C_{MX}^\phi = \frac{3}{\sqrt{\nu_+ \nu_-}} (\nu_+ \mu_{M,M,X} + \nu_- \mu_{M,X,X}) \quad (\text{A.18})$$

Der Parameter  $\mu_{M,X,X}$  wird in der vorliegenden Arbeit Null gesetzt.

### A.7.2.1. NaCl

Die Wechselwirkungsparameter für das System Natriumchlorid + Wasser werden von Silvester und Pitzer [110] übernommen (gültig für Temperaturen zwischen 273,15 K und 573,15 K). In Gleichung A.19 ist die Temperatur in Kelvin ohne Einheit einzusetzen. Die in der Gleichung verwendete Referenztemperatur beträgt  $T_R = 298,15$  K.

$$f(T) = q_0 + q_1 \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + q_2 \cdot \ln \left( \frac{T}{T_R} \right) + q_3 \cdot (T - T_R) + q_4 \cdot (T^2 - T_R^2) \quad (\text{A.19})$$

Die Koeffizienten  $q_0$  bis  $q_4$  sind in Tabelle A.10 gegeben.

**Tabelle A.10.:** Koeffizienten der Gleichung A.19 zur Berechnung der Wechselwirkungsparameter im System (Wasser + Natriumchlorid).

Parameter	$q_0$	$q_1$	$q_2$	$q_3 \cdot 10^4$	$q_4 \cdot 10^6$
$\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{W}}^{(0)}$	0,0765	-777,03	-4,4706	89,46	-3,3158
$\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{W}}^{(1)}$	0,2664	—	—	0,61608	1,0715
$\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{W}}$	$4,233 \cdot 10^{-4}$	11,1056	0,0314	0,15517	—

Die Wechselwirkungsparameter von Natriumchlorid in Methanol werden von Pérez-Salado [1] übernommen, der diese an Messdaten zum osmotischen Koeffizienten von Barthel et al. [111] angepasst hat. Dabei zeigt sich, dass nur ein einziger konstanter Parameter ausreichend ist, um den osmotischen Koeffizienten im Rahmen der Messgenauigkeit zu beschreiben:

$$\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{M}}^{(1)} = 2,4 \quad (\text{A.20})$$

Für den Übergang von den reinen Lösungsmitteln zu einer Mischung aus Wasser und Methanol werden für die binären und ternären Wechselwirkungsparameter Redlich-Kister Parameter verwendet, die aus Daten für den mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten bestimmt wurden:

$$A_{\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{WM},0}}^{(0)} = 0,5297$$

$$A_{\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{WM},0}}^{(1)} = -3,0315$$

$$A_{\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{WM},1}}^{(1)} = -1,0143$$

$$A_{\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{WM},2}}^{(1)} = -2,6378$$

$$A_{\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{WM},3}}^{(1)} = 5,1646$$

$$A_{C_{\text{NaCl}}, \text{WM},0}^{\phi} = 3 \cdot A_{\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{WM},0}} = -0,029543$$



### A.7.2.2. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Die Wechselwirkungsparameter im System Natriumsulfat + Wasser wurden von Rogers und Pitzer [112] bestimmt für Temperaturen zwischen 298 K und 473 K. In den nachfolgenden Gleichungen ist die Temperatur in Kelvin (ohne Einheit) einzusetzen. Die verwendete Referenztemperatur beträgt  $T_R = 298,15$  K.

$$\begin{aligned}\beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{W}}^{(0)} = & \beta^{(0)}(T_R) - A \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + q_1 \cdot (T^2 - T_R^2) \\ & + q_2 \cdot (T - T_R) + q_3 \cdot \ln \left( \frac{T}{T_R} \right) \\ & - q_4 \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + q_4 \cdot \left( \frac{1}{T - 263} - \frac{1}{T_R - 263} \right)\end{aligned}\quad (\text{A.21})$$

mit der Abkürzung

$$\begin{aligned}A = & T_R^2 \cdot \left( \frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_{T=T_R} - 2 \cdot q_1 \cdot T_R^3 - q_2 \cdot T_R^2 - q_3 \cdot T_R \\ & + 526 \cdot q_4 \cdot \left( \frac{1}{T_R - 263} + \frac{263}{2 \cdot (T_R - 263)^2} \right)\end{aligned}\quad (\text{A.22})$$

$$\begin{aligned}\beta_{\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{W}}^{(1)} = & \beta^{(1)}(T_R) - B \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + q_5 \cdot (T^2 - T_R^2) \\ & + q_6 \cdot (T - T_R) + q_7 \cdot \ln \left( \frac{T}{T_R} \right) - q_8 \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) \\ & + q_8 \cdot \left( \frac{1}{T - 263} - \frac{1}{T_R - 263} \right) \\ & - 680 \cdot q_9 \cdot \left( \frac{1}{(T - 680) \cdot T} - \frac{1}{(T_R - 680) \cdot T_R} \right)\end{aligned}\quad (\text{A.23})$$

mit der Abkürzung

$$\begin{aligned}B = & T_R^2 \cdot \left( \frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_{T=T_R} - 2 \cdot q_5 \cdot T_R^3 - q_6 \cdot T_R^2 - q_7 \cdot T_R \\ & + 526 \cdot q_8 \cdot \left( \frac{1}{T_R - 263} + \frac{263}{2 \cdot (T_R - 263)^2} \right) \\ & - 1360 \cdot q_9 \cdot \left( \frac{680}{2 \cdot (T_R - 680)^2} - \frac{1}{680 - T_R} \right).\end{aligned}\quad (\text{A.24})$$

Der dritte Virialkoeffizient für den osmotischen Koeffizienten ergibt sich zu:

$$\begin{aligned}
C^\phi &= C^\phi(T_R) - D \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + q_{10} \cdot (T - T_R) \\
&\quad + 263 \cdot q_{11} \cdot \left( \frac{1}{(T - 263) \cdot T} - \frac{1}{(T_R - 263) \cdot T_R} \right) \\
&= \frac{6}{\sqrt{2}} \cdot \mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{W}}
\end{aligned} \tag{A.25}$$

mit der Abkürzung

$$\begin{aligned}
D &= T_R^2 \cdot \left( \frac{\partial C^\phi}{\partial T} \right)_{T=T_R} - q_{10} \cdot T_R^2 \\
&\quad + 526 \cdot q_{11} \cdot \left( \frac{1}{T_R - 263} + \frac{263}{2 \cdot (T_R - 263)^2} \right).
\end{aligned} \tag{A.26}$$

Die zur Berechnung der Wechselwirkungsparameter benötigten Konstanten lauten:

$\beta^{(0)}(T_R)$	=	0,01869	$\left( \frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_{T=T_R}$	=	0,002349
$\beta^{(1)}(T_R)$	=	1,0994	$\left( \frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_{T=T_R}$	=	0,005958
$C^\phi(T_R)$	=	0,005549	$\left( \frac{\partial C^\phi}{\partial T} \right)_{T=T_R}$	=	-0,000479
$q_1$	=	$-1,03611 \cdot 10^{-5}$	$q_7$	=	$-1,88769 \cdot 10^2$
$q_2$	=	$3,00299 \cdot 10^{-2}$	$q_8$	=	$-2,05974 \cdot 10^{-1}$
$q_3$	=	$-1,43441 \cdot 10^1$	$q_9$	=	$1,46744 \cdot 10^3$
$q_4$	=	$-6,66894 \cdot 10^{-1}$	$q_{10}$	=	$5,14316 \cdot 10^{-5}$
$q_5$	=	$-3,23550 \cdot 10^{-4}$	$q_{11}$	=	$3,45791 \cdot 10^{-1}$
$q_6$	=	$5,76552 \cdot 10^{-1}$			

### A.7.2.3. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Die Wechselwirkungsparameter für das System Natriumcarbonat + Wasser werden mit den von Peiper und Pitzer [113] angegebenen Korrelationen (für Temperaturen zwischen 298,15 K und 323,15 K) berechnet. Ihre Temperaturabhängigkeit wird durch die Gleichung

$$f(T) = q_1 + q_2 \cdot (T - T_R) + q_3 \cdot (T - T_R)^2 \tag{A.27}$$

mit  $T_R = 298,15$  K beschrieben. Einzusetzen ist die Temperatur in Kelvin, jedoch ohne Einheit. Die verwendeten Parameter  $q_i$  sind in Tabelle A.11 zusammengestellt.

**Tabelle A.11.:** Koeffizienten der Gleichung A.27 zur Berechnung der Wechselwirkungsparameter im System (Wasser + Natriumcarbonat).

Parameter	$q_1$	$q_2 \cdot 10^3$	$q_3 \cdot 10^5$
$\beta_{\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}, \text{W}}^{(0)}$	0,0362	1,79	-2,11
$\beta_{\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}, \text{W}}^{(1)}$	1,51	2,05	-8,4
$\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}, \text{W}}$	0,001226	—	—

#### A.7.2.4. $\text{NaHCO}_3$

Die Wechselwirkungsparameter für das System Natriumhydrogencarbonat + Wasser wurden aus Daten von Peiper und Pitzer [113] und aus experimentellen Ergebnissen für die Löslichkeit von Natriumhydrogencarbonat in Wasser im Temperaturbereich zwischen 271 K und 373 K von Xia et al. [24] korreliert. Die Temperaturabhängigkeit wird durch die Gleichung

$$f(T) = q_1 + q_2 \cdot (T - T_R) + q_3 \cdot (T - T_R)^2 \quad (\text{A.28})$$

mit  $T_R = 298,15$  K beschrieben. Einzusetzen ist die Temperatur in Kelvin ohne Einheiten. Die verwendeten Koeffizienten  $q_i$  sind in der Tabelle A.12 zusammengestellt.

**Tabelle A.12.:** Koeffizienten der Gleichung A.28 zur Berechnung der Wechselwirkungsparameter im System (Wasser + Natriumhydrogencarbonat).

Parameter	$q_1$	$q_2 \cdot 10^4$	$q_3 \cdot 10^5$
$\beta_{\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-, \text{W}}^{(0)}$	$3,89 \cdot 10^{-3}$	0,5801	0,15075
$\beta_{\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-, \text{W}}^{(1)}$	0,0401	2,979	1,9419
$\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}, \text{W}}$	$5,5901 \cdot 10^{-4}$	—	—

#### A.7.2.5. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Die Wechselwirkungsparameter für das System Ammoniumsulfat + Wasser wurden von Weyrich [44] (vgl. auch Rumpf et al. [108]) aus Anpassungen zu Verdünnungswärmen in diesem System im Temperaturbereich zwischen 313,15 K und 393,15 K ermittelt. Die Temperaturabhängigkeit der Parameter ist gegeben durch:

$$f(T) = q_1 + \frac{q_2}{(T/\text{K})} + q_3 \cdot \ln(T/\text{K}) + q_4 \cdot (T/\text{K}) \quad (\text{A.29})$$

Die in Gleichung A.29 verwendeten Konstanten  $q_i$  sind in der Tabelle A.13 angegeben.

**Tabelle A.13.:** Koeffizienten der Gleichung A.29 zur Berechnung der Wechselwirkungsparameter im System (Wasser + Ammoniumsulfat).

Parameter	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$
$\beta_{\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{W}}^{(0)}$	17,7971	-589,0174	-2,9796	0,00400516
$\beta_{\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{W}}^{(1)}$	766,0003	-23129,56	-130,631	0,189579
$\mu_{\text{NH}_4^+, \text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{W}}$	-0,0104751	0,800447	0,0013633	—

#### A.7.2.6. HCl

Die Wechselwirkungsparameter für das System Salzsäure + Wasser werden von Holmes et al. [114] übernommen. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter ist durch die Gleichungen

$$\beta_{\text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{W}}^{(0)}(T, p) = q_0 + q_1 \cdot \ln\left(\frac{\rho_{\text{W}}}{997}\right) + q_2 \cdot (T - T_R) + q_3 \cdot (p - 0,1) \quad (\text{A.30})$$

$$\beta_{\text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{W}}^{(1)}(T, p) = q_0 + q_1 \cdot \ln\left(\frac{\rho_{\text{W}}}{997}\right) + q_2 \cdot (\rho_{\text{W}} - 997) + q_3 \cdot (p - 0,1) \quad (\text{A.31})$$

$$\mu_{\text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{W}} = q_0 + q_1 \cdot (T - T_R) \quad (\text{A.32})$$

gegeben. In den Gleichungen wird die Temperatur  $T$  in K verwendet. Für den Druck wird in den Gleichung A.30 und A.31 näherungsweise der Dampfdruck von reinem Wasser in MPa eingesetzt. Die Einheit der Dichte von reinem Wasser  $\rho_{\text{W}}$  ist  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . In der Tabelle A.14 sind die Koeffizienten  $q_0$  bis  $q_3$  angegeben.

**Tabelle A.14.:** Koeffizienten der Gleichungen A.30, A.31, A.32 zur Berechnung der Wechselwirkungsparameter im System (Wasser + Salzsäure).

Parameter	$q_0$	$q_1$	$q_2 \cdot 10^4$	$q_3 \cdot 10^5$
$\beta_{\text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{W}}^{(0)}$	0,1769	$-9,14 \cdot 10^{-2}$	-4,034	6,2
$\beta_{\text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{W}}^{(1)}$	0,2973	16,147	-176,31	72
$\mu_{\text{H}^+, \text{Cl}^-, \text{W}}$	0,00024133	$-2,024 \cdot 10^{-5}$	—	—

### A.7.2.7. NH<sub>4</sub>Cl

Die Wechselwirkungsparameter für das System Ammoniumchlorid + Wasser wurden von Thiessen und Simonson [115] unter Berücksichtigung von Messwerten zu Verdünnungswärmen im Temperaturbereich zwischen 298 K und 523 K ermittelt. Die vier temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameter werden durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} \beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{W}}^{(0)}(T, p) = & q_1 + q_2 \cdot \ln T + q_3 \cdot T \\ & + q_4 \cdot T^2 + \frac{q_5}{T - 227} + \frac{q_6}{648 - T} + (p - p_R) \cdot \\ & \left[ q_7 + q_8 \cdot \ln T + q_9 \cdot T + q_{10} \cdot T^2 + \frac{q_{11}}{648 - T} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

$$\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{W}}^{(1)}(T) = q_1 + q_2 \cdot \ln T + q_3 \cdot T \quad (\text{A.34})$$

$$\beta_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{W}}^{(2)}(T) = q_1 \cdot \left[ q_2 + q_3 \cdot T + \frac{q_4}{T} + q_5 \cdot \ln T + \frac{1}{647 - T} \right] \quad (\text{A.35})$$

$$\mu_{\text{NH}_4^+, \text{NH}_4^+, \text{Cl}^-, \text{W}}(T) = q_1 + q_2 \cdot T + \frac{q_3}{T - 227} + \frac{q_4}{648 - T} \quad (\text{A.36})$$

beschrieben, mit dem Druck  $p$  in MPa und der Temperatur  $T$  in K. Näherungsweise wird in Gleichung A.33 für den Druck  $p$  der Dampfdruck von reinem Wasser eingesetzt. Für den Referenzdruck wird ein Wert von  $p_R = 7$  MPa verwendet. Die Koeffizienten  $q_1$  bis  $q_{11}$  sind in der Tabelle A.15 angegeben.

**Tabelle A.15.:** Koeffizienten der Gleichungen A.33 bis A.36 zur Berechnung der Wechselwirkungsparameter im System (Wasser + Ammoniumchlorid).

Koeffizient	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)} \cdot 10^3$	$\beta^{(2)}$	$3 \cdot \mu$
$q_1$	$-9,29689 \cdot 10^{-1}$	673,399	-171,41	$-2,79772 \cdot 10^{-3}$
$q_2$	$2,20237 \cdot 10^{-1}$	-142,555	-0,19554	$-7,41476 \cdot 10^{-6}$
$q_3$	$-1,03306 \cdot 10^{-3}$	1,09395	$-74,581 \cdot 10^{-6}$	$9,09242 \cdot 10^{-2}$
$q_4$	$5,49192 \cdot 10^{-7}$	—	4,534	$2,12227 \cdot 10^{-1}$
$q_5$	$-9,15057 \cdot 10^{-1}$	—	0,03505	—
$q_6$	—	—	—	—
$q_7$	$4,88766 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
$q_8$	$-1,09552 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
$q_9$	$5,61713 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
$q_{10}$	$-3,62817 \cdot 10^{-8}$	—	—	—
$q_{11}$	$1,93572 \cdot 10^{-2}$	—	—	—

### A.7.2.8. NaOH

Die Wechselwirkungsparameter für das System Natriumhydroxid + Wasser werden von Pabalan und Pitzer [116] übernommen. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der binären und ternären Wechselwirkungsparameter wird für Temperaturen zwischen 273,15 K und 623,15 K mit der Gleichung

$$f(T, p) = q_1 + 10 \cdot q_2 \cdot p + \frac{q_3 + 10 \cdot q_4 \cdot p}{T} + q_5 \cdot \ln T + (q_6 + 10 \cdot q_7 \cdot p) \cdot T + (q_8 + 10 \cdot q_9 \cdot p) \cdot T^2 + \frac{q_{10}}{T - 227} + \frac{q_{11} + 10 \cdot q_{12} \cdot p}{647 - T} \quad (\text{A.37})$$

beschrieben. Die Temperatur ist in der Einheit K einzusetzen; für den Druck wird näherungsweise der Dampfdruck von reinem Wasser in der Einheit bar verwendet. Die Koeffizienten  $q_1$  bis  $q_{12}$  sind in Tabelle A.16 angegeben.

**Tabelle A.16.:** Koeffizienten der Gleichung A.37 zur Berechnung der Wechselwirkungsparameter im System (Wasser + Natriumhydroxid).

Koeffizient	$\beta_{\text{Na}^+, \text{OH}^-, \text{W}}^{(0)}$	$\beta_{\text{Na}^+, \text{OH}^-, \text{W}}^{(1)}$	$\mu_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{OH}^-, \text{W}}$
$q_1$	$2,7682478 \cdot 10^2$	$4,6286977 \cdot 10^2$	$-5,56229$
$q_2$	$-2,8131778 \cdot 10^{-3}$	—	$1,3511593 \cdot 10^{-4}$
$q_3$	$-7,3755443 \cdot 10^3$	$-1,0294181 \cdot 10^4$	$1,5121654 \cdot 10^2$
$q_4$	$3,701254 \cdot 10^{-1}$	—	$-1,7238006 \cdot 10^{-2}$
$q_5$	$-4,935997 \cdot 10^1$	$-8,5960581 \cdot 10^1$	$0,9893591$
$q_6$	$1,0945106 \cdot 10^{-1}$	$2,3905969 \cdot 10^{-1}$	$-2,1720556 \cdot 10^{-3}$
$q_7$	$7,1788733 \cdot 10^{-6}$	—	$-3,5176791 \cdot 10^{-7}$
$q_8$	$-4,0218506 \cdot 10^{-5}$	$-1,0795894 \cdot 10^{-4}$	$7,9219287 \cdot 10^{-7}$
$q_9$	$-5,8847404 \cdot 10^{-9}$	—	$2,9964468 \cdot 10^{-10}$
$q_{10}$	$1,1931122 \cdot 10^1$	—	$-0,2297463$
$q_{11}$	$2,4824963$	—	$-2,7052095 \cdot 10^{-2}$
$q_{12}$	$-4,821741 \cdot 10^{-3}$	—	—

### A.7.3. Wechselwirkungsparameter in Systemen (Gas + Salz + Lösungsmittel)

Beim Lösen eines Gases in einem salzhaltigen Lösungsmittel lassen sich aus Messergebnissen zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht aufgrund der gemeinsamen Anwesenheit von Anionen und Kationen des gelösten Salzes MX nur additive Kombi-

nationen der Wechselwirkungsparameter bestimmen (vgl. Rumpf [6]). Diese werden wie folgt angegeben:

$$B_{G,MX}^{(i)} = \nu_+ \cdot \beta_{G,M^+}^{(i)} + \nu_- \cdot \beta_{G,X^-}^{(i)} \quad (i = 0, 1, 2) \quad (A.38)$$

$$\Gamma_{G,MX,MX} = \nu_+^2 \cdot \mu_{G,M^+,M^+} + 2 \cdot \nu_+ \cdot \nu_- \cdot \mu_{G,M^+,X^-} + \nu_-^2 \cdot \mu_{G,X^-,X^-} \quad (A.39)$$

$$\Gamma_{G,G,MX} = \nu_+ \cdot \mu_{G,G,M^+} + \nu_- \cdot \mu_{G,G,X^-} \quad (A.40)$$

Aus Übersichtsgründen wir hier darauf verzichtet, diese (zumeist) in der Literatur angegebenen zusammengefassten Wechselwirkungsparameter ( $B^{(i)}$ ,  $\Gamma$ ) aufzulisten. Statt dessen werden die aus den Literaturdaten gewonnenen Wechselwirkungsparameter ( $\beta^{(i)}$ ,  $\mu$ ) tabelliert.

Wechselwirkungsparameter, für die keine Werte tabelliert sind, werden alle zu Null gesetzt.

#### A.7.3.1. CO<sub>2</sub> + Salz

Die Wechselwirkungsparameter zwischen Natrium- bzw. Ammoniumchlorid und Kohlendioxid in Wasser werden von Rumpf et al. [117], [118] übernommen, die zwischen Natrium- bzw. Ammoniumsulfat und Kohlendioxid in Wasser von Rumpf und Maurer [106]. Die Temperaturabhängigkeit der binären und ternären Wechselwirkungsparameter wird durch

$$f(T) = q_0 + \frac{q_1}{(T/K)} + \frac{q_2}{(T/K)^2} + \frac{q_3}{(T/K)^3} \quad (A.41)$$

beschrieben. Die darin vorkommenden Koeffizienten für die Wechselwirkungen zwischen Kohlendioxid und den Ionen Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sind in Tabelle A.17 aufgelistet.

**Tabelle A.17.:** Koeffizienten der Gleichung A.41 zur Berechnung der Wechselwirkungsparameter im Temperaturbereich zwischen 313,15 K und 433,15 K in den Systemen (Kohlendioxid + Natrium- bzw. Ammoniumsulfat + Wasser) sowie (Kohlendioxid + Natrium- bzw. Ammoniumchlorid + Wasser).

Parameter	$q_0$	$q_1$	$q_2$	$q_3$
$\beta_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{W}}^{(0)}$	-0,166568	110,66189	-11347,5023	—
$\beta_{\text{CO}_2, \text{Cl}^-, \text{W}}^{(0)}$	0,4206	-187,486	691,28	6312391,1
$\beta_{\text{CO}_2, \text{SO}_4^{2-}, \text{W}}^{(0)}$	0,779	-446,698	0,0156	—
$\mu_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{W}}$	-0,0014194	—	—	—
$\mu_{\text{CO}_2, \text{NH}_4^+, \text{Cl}^-, \text{W}}$	-0,001753	—	—	—
$\mu_{\text{CO}_2, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{W}}$	-0,00174747	—	—	—
$\mu_{\text{CO}_2, \text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{W}}$	-0,002081	—	—	—

### A.7.3.2. $\text{NH}_3$ + Salz

Die Wechselwirkungsparameter zwischen Ammoniak und den Salzen Natrium- bzw. Ammoniumchlorid in Wasser werden von Sing et al. [119] bzw. Sing [8] übernommen. Die zwischen Ammoniak und Natrium- bzw. Ammoniumsulfat in Wasser von Weyrich [44]. Darüber hinaus werden die Wechselwirkungsparameter zwischen Ammoniak und Natronlauge in wässriger Lösung berücksichtigt, die von Sing et al. [119] bestimmt wurden. Für die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter gilt:

$$f(T) = q_0 + \frac{q_1}{(T/\text{K})} + q_2 (T/\text{K}) + q_3 (T/\text{K})^2 \quad (\text{A.42})$$

Die darin vorkommenden Koeffizienten für die Wechselwirkungen zwischen Ammoniak und den Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  sind in Tabelle A.18 aufgelistet.



**Tabelle A.18.:** Koeffizienten der Gleichung A.42 zur Berechnung der Wechselwirkungsparameter in den Systemen (Ammoniak + Natrium- bzw. Ammoniumsulfat + Wasser) sowie (Ammoniak + Natrium- bzw. Ammoniumchlorid + Wasser).

Parameter	$q_0$	$q_1$	$q_2 \cdot 10^3$	$q_3 \cdot 10^6$	$T / K$
$\beta_{\text{NH}_3, \text{Na}^+, \text{W}}^{(0)}$	0,147156	–	–0,54102	0,53314	313–433
$\beta_{\text{NH}_3, \text{Cl}^-, \text{W}}^{(0)}$	–0,12282	–0,17183	0,54102	–0,53314	313–393
$\beta_{\text{NH}_3, \text{SO}_4^{2-}, \text{W}}^{(0)}$	0,36857	–	–1,1503	1,2627	313–433
$\beta_{\text{NH}_3, \text{OH}^-, \text{W}}^{(0)}$	–0,16223	42,8509	0,54102	–0,53314	313–393
$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{Na}^+, \text{W}}$	$4,1567 \cdot 10^{-4}$	–0,18982	–	–	313–433
$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{Cl}^-, \text{W}}$	$–7,2857 \cdot 10^{-4}$	0,18982	–	–	313–393
$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{SO}_4^{2-}, \text{W}}$	$0,45757 \cdot 10^{-4}$	–0,28252	–	–	313–433
$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{OH}^-, \text{W}}$	$–11,8587 \cdot 10^{-4}$	0,18982	–	–	313–393
$\mu_{\text{NH}_3, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{W}}$	$0,63069 \cdot 10^{-5}$	–0,2443	–	–	313–433
$\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{W}}$	$5,5443 \cdot 10^{-4}$	–0,3974	–	–	313–433

## A.8. Gleichgewichtskonstanten in Wasser

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten einer chemischen Reaktion R in reinem Wasser wird mittels Gleichung A.43 beschrieben. Der Übergang auf ein Lösungsmittelgemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel erfolgt unter Verwendung der Gibbs'schen Transferenergie der an der Reaktion beteiligten Komponenten durch Gleichung 2.35.

$$\ln K_R^{(m)} = A + \frac{B}{(T/K)} + C \cdot \ln(T/K) + D \cdot (T/K) + \frac{E}{(T/K)^2} \quad (\text{A.43})$$

Die Korrelationen für die Autoprotolysekonstante von Wasser (R1) wird von Edwards et al. [11], die für die Protolyse des Ammoniaks (R2) von Pérez-Salado Kamps et al. [1], [120] übernommen. Aus den Arbeiten von Patterson et al. [121], [122] sind die Konstanten für die Bildung (R3) und die Dissoziation (R4) des Hydrogencarbonations übernommen. Die Gleichgewichtskonstante der Carbamatbildungsreaktion (R5) wurde von Lichtfers [5] (vgl. auch Ref. [109]) aus ATR-IR spektroskopischen Untersuchungen ermittelt.

**Tabelle A.19.:** Koeffizienten der Gleichung A.43 zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten einer Reaktion  $R_i$  in der Molalitätsskala.

Reaktion	$A$	$B$	$C$	$D$	$E \cdot 10^{-5}$	$T / K$
R1	140,932	-13445,9	-22,4773	–	–	273–498
R2	-686,514	33110,5	110,718	-0,14596	-20,34	273–616
R3	-1203,01	68359,6	188,444	-0,2064	-47,13	273–673
R4	175,36	-7230,6	-30,651	0,01315	-3,728	273–523
R5	-4,8518	1507,39	–	–	–	278–358

## A.9. Löslichkeitskonstanten in Wasser

### A.9.1. NaCl

Die Berechnung der Löslichkeitskonstanten von Natriumchlorid in Wasser erfolgt mit der von Silvester und Pitzer [110] angegebenen Gleichung (im Temperaturbereich zwischen 273,15 K und 573,15 K):

$$\ln K_{sp,NaCl}^{(m)} = -\frac{1}{1,9858624} \left[ -1729,932 + \frac{41587,11}{(T/K)} + 315,9 \cdot \ln(T/K) - 0,8514 \cdot (T/K) + 4,18185 \cdot 10^{-4} \cdot (T/K)^2 \right] \quad (A.44)$$

### A.9.2. NaHCO<sub>3</sub>

Die Löslichkeitskonstante für Natriumhydrogencarbonat in Wasser wird mittels der Korrelationsgleichung

$$\ln K_{sp,NaHCO_3}^{(m)} = 41,65719 - 0,3461088 \cdot (T/K) + 1256,784 \cdot 10^{-6} \cdot (T/K)^2 - 1976,2 \cdot 10^{-9} \cdot (T/K)^3 + 1,108 \cdot 10^{-9} \cdot (T/K)^4 - \frac{2238}{(T/K)} \quad (A.45)$$

berechnet und beruht auf den von Brewer [123] angegebenen Werten für die Giauque-Funktionen im Temperaturbereich von 298,15 K bis 400 K.

### A.9.3. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $\text{NH}_4\text{HCO}_3$

Für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitskonstanten von Natriumsulfat, Natriumsulfatdecahydrat, Ammoniumsulfat und Ammoniumhydrogencarbonat in reinem Wasser gilt:

$$\ln K_{sp}^{(m)} = A + \frac{B}{(T/\text{K})} + C \cdot \ln(T/\text{K}) + D \cdot (T/\text{K}) \quad (\text{A.46})$$

Die Koeffizienten für Natriumsulfat werden von Rumpf und Maurer [124] und die für Ammoniumbicarbonat von Lichtfers [5] übernommen (vgl. Tabelle A.20). Die Koeffizienten für Natriumsulfatdecahydrat stammen von Pabalan und Pitzer [21], die Koeffizienten für Ammoniumsulfat sind aus der Arbeit von Weyrich [44] übernommen.

**Tabelle A.20.:** Koeffizienten zur Berechnung der Löslichkeitsprodukte von Natriumsulfat, Natriumsulfatdecahydrat, Ammoniumsulfat und Ammoniumhydrogencarbonat (siehe Gleichung A.46).

Salz	A	B	C	D · 10 <sup>2</sup>	T / K
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	−326,526	6561,58	60,3601	−13,4415	308–473
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	−381,642	1686,72	71,3206	−11,1416	200–450
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	135,6339	−11541,1	−12,8926	−7,68202	298–473
$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	7,47671	−2094,92	—	—	313–360

## A.10. Gibbs'sche Transferenergien

Die Gibbs'sche Transferenergie der gelösten Spezies wird benötigt um das Verhalten dieser Stoffe im Lösungsmittelgemisch wiedergeben zu können. Dabei ist die Gibbs'sche Transferenergie abhängig vom verwendeten Konzentrationsmaß und ist definiert als die Differenz der molaren Gibbs'schen Energie einer Spezies k zwischen den Referenzzuständen in der Mischung und in reinem Wasser:

$$\Delta_t \mu_k^{(m)}(T, p, \tilde{X}) = \mu_k^{\infty, (m)}(T, p, \tilde{X}) - \mu_{k, \text{W}}^{\infty, (m)}(T, p) \quad (\text{A.47})$$

Die Gibbs'sche Transferenergie eines Gases ergibt sich direkt aus den Henry-Konstanten in der wässrigen Mischung und in reinem Wasser

$$\Delta_t \mu_k^{(m)}(T, p, \tilde{X}) = RT \ln \left[ \frac{H_k^{(m)}(T, p, \tilde{X})}{\hat{H}_{k, \text{W}}^{(m)}(T, p)} \right] \quad (\text{A.48})$$

Die Transferenergien von Salzen bzw. Ionen werden üblicherweise (falls möglich) entweder direkt aus Messungen der elektromotorischen Kraft oder aus Salzlöslichkeitsmessungen bestimmt (vgl. Pérez-Salado Kamps [1]). Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Transferenergien für das Lösungsmittelgemisch Wasser + Methanol wurden für die Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  und  $\text{NH}_4^+$  mittels eines Redlich-Kister Ansatzes an Daten für die Transferenergie  $\Delta_t \mu_i^{(m),\circ}$  bei der Standardtemperatur  $T^\circ = 298,15$  K angepasst (Kalidas et al. [32], Hefter et al. [33]).

$$\Delta_t \mu_i^{(m)}(T, \tilde{x}_M) = \tilde{x}_M \Delta_t \mu_{i,W \rightarrow M}^{(m)}(T) + (1 - \tilde{x}_M) \tilde{x}_M \sum_{n=0}^{\infty} A_{\Delta_t \mu_i^{(m)},n} (1 - \tilde{x}_M)^n \quad (\text{A.49})$$

Die Temperaturabhängigkeit ergibt sich näherungsweise aus Daten für die Transfere-  
ntropie von reinem Wasser in reines Methanol dieser Kationen bei  $T = 298,15$  K und wird in erster Näherung durch die Funktion

$$\Delta_t \mu_{i,W \rightarrow M}^{(m)}(T) = \Delta_t \mu_{i,W \rightarrow M}^{(m),\circ} - \Delta_t S_{i,W \rightarrow M}^{(m),\circ} \cdot (T - T^\circ) \quad (\text{A.50})$$

beschrieben [1]. Die in den Gleichungen A.49 und A.50 verwendeten Koeffizienten sind in der Tabelle A.21 angegeben. Die Gibbs'sche Transferenergie des Chloridions wurde durch Subtraktion der Werte des Natriumions von dem von Pérez-Salado Kamps bestimmten Angaben für das Salz Natriumchlorid berechnet (vgl. [1]). Das Gleiche wurde für das Sulfation bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Anpassung der Transferenergie für Natriumsulfat durchgeführt.

**Tabelle A.21.:** Koeffizienten der Gleichungen A.49 und A.50 zur Berechnung Gibbs'schen Transferenergie der Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{NH}_2\text{COO}^-$  von Wasser in das organische Lösungsmittel Methanol.

Ion	$\Delta_t \mu_{i,W \rightarrow M}^{(m),\circ}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_t S_{i,W \rightarrow M}^{(m),\circ}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$A_{\Delta_t \mu_i^{(m)},0}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_{\Delta_t \mu_i^{(m)},1}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_{\Delta_t \mu_i^{(m)},2}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_{\Delta_t \mu_i^{(m)},3}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Na}^+$	9288,34	-99,03	10474,06	3767,12	6859,85	-
$\text{H}^+$	7588,34	-79,03	-24346,4	32470,63	-20886,2	6424,45
$\text{NH}_4^+$	11888,34	-98,03	-6720,13	9474,39	-6643,39	19191,29
$\text{Cl}^-$	12868,07	-20,64	-3419,54	-3189,96	-1849,07	-3748,67
$\text{SO}_4^{2-}$	33886,95	-40,15	12610,96	-7534,23	-13719,7	-
$\text{HCO}_3^-$	8627,95	-18,71	$45594 - \frac{0,18855}{T/\text{K}}$	-	-	-
$\text{CO}_3^{2-}$	59969,22	-45,85	-80553,63	-	-	-
$\text{OH}^-$	10000,00	-30,00	-	-	-	-
$\text{NH}_2\text{COO}^-$	9699,81	-22,70	20586,63	-	-	-

Die Gibbs'sche Transferenergie des Hydroxid-, Carbonat-, Hydrogencarbonat- und Carbamations wurden simultan mit Wechselwirkungsparametern an experimentelle VLE Daten des Systems (Wasser + Methanol + Ammoniak + Kohlendioxid) angepasst (vgl. Kapitel 4.2.6).

## A.11. Berechnung der Fugazitätskoeffizienten

Die zweiten Virialkoeffizienten der reinen Komponenten  $B_{ii}$  in der Gasphase werden mithilfe der folgenden Korrelationsgleichung dargestellt.

$$B_{ii} \left( \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \right) = a_i + b_i \left[ \frac{c_i}{(T/\text{K})} \right]^{d_i} \quad (\text{A.51})$$

Die Koeffizienten wurden für Wasser, Kohlendioxid und Ammoniak von Rumpf [6] übernommen, für Methanol von Pérez-Salado Kamps [1] und für Aceton von Jödecke et al. [47]. Sie basieren auf den von Hayden und O'Connell [20] empfohlenen experimentellen Daten.

**Tabelle A.22.:** Parameter der Gleichung A.51 zur Berechnung der zweiten Virialkoeffizienten der Reinstoffe.

Stoff	$a_i$	$b_i$	$c_i$	$d_i$	$T/\text{K}$
H <sub>2</sub> O	−53,527	−39,287	647,3	4,25	373–577
CH <sub>3</sub> OH	−59,649	−103,781	513,2	5,7	335–573
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	−53,0	−268,4	508,1	3,6	313–473
CO <sub>2</sub>	65,703	−184,854	304,16	1,36	273–573
NH <sub>3</sub>	4,059	−117,713	405,6	2,54	323–598

Die gemischten zweiten Virialkoeffizienten werden mit der Methode von Hayden und O'Connell [20] abgeschätzt. Dafür sind für jede Komponente  $i$  Daten für die kritische Temperatur  $T_{c,i}$ , den kritischen Druck  $p_{c,i}$ , das Dipolmoment  $\mu_i$ , den mittleren Trägheitsradius des reinen Gases  $R_{D,i}$  und die gemischten Assoziationsparameter  $\eta_{ij}$  notwendig. Diese Daten wurden von Rumpf [6] (Wasser, Ammoniak und Kohlendioxid), Schäfer [3] (Methanol) bzw. Jödecke et al. [47] (Aceton) übernommen und sind in den Tabellen A.23 und A.24 aufgelistet.

**Tabelle A.23.:** Reinstoffparameter zur Abschätzung der zweiten gemischten Virialkoeffizienten  $B_{ij}$ .

i	$T_{c,i}/(\text{K})$	$p_{c,i}/(\text{MPa})$	$\mu_i/(10^{-30} \text{ Cm})$	$R_{D,i}/(10^{-10} \text{ m})$
H <sub>2</sub> O	647,3	22,13	6,10	0,615
CH <sub>3</sub> OH	513,2	7,954	5,54	1,536
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	508,1	4,7	9,61	2,74
CO <sub>2</sub>	241,0	5,38	0	0,9918
NH <sub>3</sub>	405,6	11,28	4,90	0,8533

**Tabelle A.24.:** Assoziationsparameter zur Abschätzung der zweiten gemischten Virialkoeffizienten  $B_{ij}$ .

$\eta_{ij}$	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> O	1,7	0,0	0,0	0,3	0,2
CH <sub>3</sub> OH	0,0	1,63	0,0	0,32	0,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0
CO <sub>2</sub>	0,3	0,32	0,0	0,16	0,2
NH <sub>3</sub>	0,2	0,0	0,0	0,2	0,0

## A.12. Aktivitäten im Modell von Pérez-Salado Kamps [1] für den Fall beliebig vieler Lösungsmittelkomponenten

Die im Kapitel 2.3.2 angegebenen Formulierungen für die Aktivitäten gelten für den Sonderfall eines binären Lösungsmittelgemisches. Das thermodynamische Modell [1] ist jedoch in der Lage auch Systeme bestehend aus M gelösten Komponenten und N Lösungsmittelkomponenten (mit der Lösungsmittelzusammensetzung  $\tilde{X}$  aus Kapitel 2.2.2) zu beschreiben. Durch die Schließbedingung

$$\sum_{i=1}^N \tilde{x}_i = 1 \quad (\text{A.52})$$

erhält man für die Lösungsmittelzusammensetzung eine Vektorgröße mit N-1 Konzentrationen

$$\tilde{X} = (\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \dots, \tilde{x}_{N-1}) \quad (\text{A.53})$$

mit  $\tilde{x}_W = \tilde{x}_N$ . Das chemische Potential einer Lösungsmittelkomponente berechnet sich aus dem Referenzzustand und der Aktivität nach:

$$\mu_i = \mu_i^{rein,liq.}(T, p) + RT \ln a_i \quad (\text{A.54})$$

Mit der Konzentrationsabhängigkeit des Referenzzustandes der gelösten Spezies ergibt sich damit die Aktivität von Wasser zu

$$\ln a_W = \ln x_W - \frac{M^*}{RT} \sum_{i \neq LM} \frac{m_i}{m^\circ} \left[ \sum_{\substack{J=LM \\ J \neq W}} \tilde{x}_J \left( \frac{\partial \Delta_t \mu_i^{(m)}}{\partial \tilde{x}_J} - \frac{RT}{M^*} (M_J^* - M_W^*) \right) \right] \quad (\text{A.55})$$

$$+ \ln \gamma_{W,Pitzer} + \ln \gamma_{W,UNIQUAC} + \ln \gamma_{conv}$$

mit den Anteilen aus dem Pitzer, UNIQUAC und Konversionsterm (und den in Kapitel 2.3.2 aufgelisteten Abkürzungen)

$$\ln \gamma_{W,Pitzer} = -M_W^* \left[ (If' - f) + \sum_{i,j \neq LM} \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} (\lambda_{ij} + I\lambda'_{ij}) \right. \\ \left. + 2 \sum_{i,j,k \neq LM} \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \mu_{ijk} \right] \\ - M^* \sum_{\substack{J=LM \\ J \neq W}} \tilde{x}_J \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial \tilde{x}_J} \right)_I + \sum_{i,j \neq LM} \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \left( \frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial \tilde{x}_J} \right) \right. \\ \left. + \sum_{i,j,k \neq LM} \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \left( \frac{\partial \mu_{ijk}}{\partial \tilde{x}_J} \right) \right] \quad (\text{A.56})$$

$$\ln \gamma_{W,UNIQUAC} = \ln \left( \frac{\tilde{\phi}_W}{\tilde{x}_W} \right) + 1 - \frac{\tilde{\phi}_W}{\tilde{x}_W} - \frac{z}{2} q_W \left[ \ln \left( \frac{\tilde{\phi}_W}{\tilde{\theta}_W} \right) + 1 - \frac{\tilde{\phi}_W}{\tilde{\theta}_W} \right] \\ + q_W \left[ 1 - \ln \left( \tilde{\theta}_W + \sum_{J \neq W} \tilde{\theta}_J \Psi_{JW} \right) - \frac{\tilde{\theta}_W}{\tilde{\theta}_W + \sum_{J \neq W} \tilde{\theta}_J \Psi_{JW}} \right. \\ \left. - \sum_{J \neq W} \frac{\tilde{\theta}_W \Psi_{WJ}}{\tilde{\theta}_W + \sum_{I \neq J} \tilde{\theta}_I \Psi_{IJ}} \right] \quad (\text{A.57})$$

$$\ln \gamma_{conv} = 1 - \frac{1}{\sum_{J=LM} x_J} - \ln \left( \sum_{J=LM} x_J \right) \quad (\text{A.58})$$

Analog ergibt sich die Aktivität der übrigen Lösungsmittelkomponenten K zu

$$\begin{aligned} \ln a_K = \ln x_K + \frac{M^*}{RT} \sum_{i \neq LM} \frac{m_i}{m^\circ} \left[ (1 - \tilde{x}_K) \left( \frac{\partial \Delta_t \mu_i^{(m)}}{\partial \tilde{x}_K} - \frac{RT}{M^*} (M_K^* - M_W^*) \right) \right. \\ \left. - \sum_{\substack{J=LM \\ J \neq W, K}} \tilde{x}_J \left( \frac{\partial \Delta_t \mu_i^{(m)}}{\partial \tilde{x}_J} - \frac{RT}{M^*} (M_J^* - M_W^*) \right) \right] \quad (\text{A.59}) \\ + \ln \gamma_{K, \text{Pitzer}} + \ln \gamma_{K, \text{UNIQUAC}} + \ln \gamma_{\text{conv}} \end{aligned}$$

mit den Anteilen aus dem Pitzer, UNIQUAC und Konversionsterm

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{K, \text{Pitzer}} = -M_K^* \left[ (If' - f) + \sum_{i,j \neq LM} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} (\lambda_{ij} + I\lambda'_{ij}) \right. \\ \left. + 2 \sum_{i,j,k \neq W,M} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \mu_{ijk} \right] \\ + M^* (1 - \tilde{x}_K) \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial \tilde{x}_K} \right)_I + \sum_{i,j \neq LM} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \left( \frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial \tilde{x}_K} \right) \right. \\ \left. + \sum_{i,j,k \neq LM} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \left( \frac{\partial \mu_{ijk}}{\partial \tilde{x}_K} \right) \right] \quad (\text{A.60}) \\ - M^* \sum_{\substack{J=LM \\ J \neq W, K}} \tilde{x}_J \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial \tilde{x}_J} \right)_I + \sum_{i,j \neq LM} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \left( \frac{\partial \lambda_{ij}}{\partial \tilde{x}_J} \right) \right. \\ \left. + \sum_{i,j,k \neq LM} \sum \frac{m_i}{m^\circ} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \left( \frac{\partial \mu_{ijk}}{\partial \tilde{x}_J} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{K, \text{UNIQUAC}} = \ln \left( \frac{\tilde{\phi}_K}{\tilde{x}_K} \right) + 1 - \frac{\tilde{\phi}_K}{\tilde{x}_K} - \frac{z}{2} q_K \left[ \ln \left( \frac{\tilde{\phi}_K}{\tilde{\theta}_K} \right) + 1 - \frac{\tilde{\phi}_K}{\tilde{\theta}_K} \right] \\ + q_K \left[ 1 - \ln \left( \tilde{\theta}_K + \sum_{J \neq K} \tilde{\theta}_J \Psi_{JK} \right) - \frac{\tilde{\theta}_K}{\tilde{\theta}_K + \sum_{J \neq K} \tilde{\theta}_J \Psi_{JK}} \right. \\ \left. - \sum_{J \neq K} \frac{\tilde{\theta}_K \Psi_{KJ}}{\tilde{\theta}_K + \sum_{I \neq J} \tilde{\theta}_I \Psi_{IJ}} \right] \quad (\text{A.61}) \end{aligned}$$



$$\ln \gamma_{conv} = 1 - \frac{1}{\sum_{J=LM} x_J} - \ln \left( \sum_{J=LM} x_J \right) \quad (\text{A.62})$$

Das chemische Potential der gelösten Spezies berechnet sich mit dem konzentrationsabhängigen Referenzzustand aus

$$\mu_i = \mu_i^{\infty, (m)} (T, p, \tilde{X}) + RT \ln a_i^{(m)} \quad (\text{A.63})$$

mit der Aktivität bzw. dem Aktivitätskoeffizienten der gelösten Spezies  $i$

$$\ln a_i^{(m)} = \ln \left( \frac{m_i}{m^\circ} \right) + \ln \gamma_{i, Pitzer}^{(m)} \quad (\text{A.64})$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{i, Pitzer}^{(m)} = & \frac{z_i^2}{2} f' + 2 \sum_{j \neq LM} \frac{m_j}{m^\circ} \lambda_{ij} \\ & + \frac{z_i^2}{2} \sum_{j, k \neq LM} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \lambda'_{jk} + 3 \sum_{j, k \neq LM} \frac{m_j}{m^\circ} \frac{m_k}{m^\circ} \mu_{ijk} \end{aligned} \quad (\text{A.65})$$

### A.12.1. Allgemeine Darstellung des Redlich-Kister Terms

Im Rahmen dieser Arbeit werden konzentrationsabhängige Größen mit Hilfe des von Redlich und Kister [25] eingeführten Ansatzes beschrieben. Für eine binäre Mischung ergibt sich die von den Lösungsmittelkomponenten 1 und 2 abhängige Größe  $F$  zu

$$F_{12}(\tilde{x}_2) = \tilde{x}_1 F_1 + \tilde{x}_2 F_2 + \tilde{x}_1 \tilde{x}_2 \sum_{n=0}^{\infty} A_{F,n} (\tilde{x}_1 - \tilde{x}_2)^n \quad (\text{A.66})$$

mit der Schließbedingung

$$\sum_{i=1}^N \tilde{x}_i = 1. \quad (\text{A.67})$$

Für eine ternäre Lösung ergibt sich der Redlich-Kister Ansatz zu:

$$\begin{aligned} F_{123}(\tilde{x}_2, \tilde{x}_3) = & F_{12}(\tilde{x}_2) + F_{13}(\tilde{x}_3) + F_{23}(\tilde{x}_3) \\ & + \tilde{x}_1 \tilde{x}_2 \tilde{x}_3 \sum_{n=0}^{\infty} [B_{F,12,n}(\tilde{x}_1 - \tilde{x}_2)^n + B_{F,13,n}(\tilde{x}_1 - \tilde{x}_3)^n + B_{F,23,n}(\tilde{x}_2 - \tilde{x}_3)^n] \end{aligned} \quad (\text{A.68})$$

Für ein System aus vier Komponenten ergibt sich  $F_{1234}$  aus der Summe der sechs Funktionen nach Gleichung A.66, den vier Termen mit  $\tilde{x}_1 \tilde{x}_2 \tilde{x}_3$ ,  $\tilde{x}_1 \tilde{x}_2 \tilde{x}_4$  etc. und ei-

nem Term der das Produkt  $\tilde{x}_1\tilde{x}_2\tilde{x}_3\tilde{x}_4$  aus allen vier Konzentrationen enthält. Eine Erweiterung auf mehr Komponenten folgt diesem Schema (vgl. Ref. [25]).

## B. Tabellarischer Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten

B.1.  $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

**Tabelle B.1.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $H_2O + CH_3OH + Na_2SO_4$ ) von Jödecke [2] mit Vorhersageergebnissen.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\tilde{m}_{Na_2SO_4}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$y_{M,exp}$	$y_{M,cal}$	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
316,40	0,0368	0	0,212	0,240	10,0	11,1
314,45	0,0368	0,362	0,244	0,273	10,0	10,3
314,00	0,0361	0,712	0,264	0,300	10,0	10,3
313,80	0,0360	1,131	0,283	0,336	10,0	10,5
315,80	0,0762	0	0,383	0,391	13,0	12,9
314,90	0,0777	0,196	0,405	0,419	13,0	12,7
314,40	0,0813	0,475	0,428	0,460	13,0	13,0
313,80	0,0804	0,721	0,444	0,483	13,0	13,0
314,20	0,2140	0	0,633	0,637	18,0	17,4
314,10	0,2090	0,104	0,651	0,643	18,0	17,5
314,00	0,2100	0,135	0,649	0,647	18,0	17,5
354,70	0,0414	0	0,229	0,239	64,0	63,7
354,40	0,0388	0,361	0,249	0,257	64,0	63,3
354,10	0,0388	0,780	0,270	0,288	64,0	64,0
353,75	0,0377	1,109	0,288	0,306	64,0	63,9
354,60	0,0820	0	0,370	0,377	76,0	74,6
354,00	0,0822	0,271	0,384	0,407	76,0	74,9
353,10	0,0849	0,610	0,418	0,447	76,0	75,5
352,10	0,0856	1,134	0,452	0,495	76,0	76,7
353,95	0,2280	0	0,592	0,614	102,0	101,9
353,20	0,2150	0,0876	0,601	0,611	102,0	98,2
352,95	0,2180	0,175	0,614	0,623	102,0	98,9
394,40	0,0398	0	0,203	0,205	256,0	250,5
394,30	0,0394	0,374	0,229	0,228	256,0	252,6
394,00	0,0360	0,797	0,224	0,237	256,0	249,3
393,75	0,0341	1,248	0,234	0,250	256,0	247,7
394,80	0,0746	0	0,324	0,320	300,0	287,1
394,30	0,0743	0,284	0,353	0,345	300,0	288,3
393,65	0,0761	0,639	0,362	0,378	300,0	291,0
393,10	0,0815	1,070	0,384	0,423	300,0	299,6
394,10	0,2150	0	0,542	0,558	390,0	379,4
393,05	0,2140	0,0734	0,556	0,567	390,0	370,7
392,85	0,2120	0,209	0,559	0,578	390,0	372,9

## B.2. H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>OH + CO<sub>2</sub> + NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Tabelle B.2.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System (H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>OH + CO<sub>2</sub> + NaCl) von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen. (‡) bedeutet Salzausfall.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{NaCl}}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{\text{exp}}$ (MPa)	$p_{\text{cal}}$ (MPa)
313,60	0,0494	1,7400	0,0925	0,625	0,536
313,60	0,0494	1,7400	0,2277	1,442	1,369
313,60	0,0494	1,7400	0,3949	2,547	2,537
313,70	0,0494	1,7400	0,5700	3,876	3,997
313,65	0,0494	1,7400	0,6489	4,587	4,757
313,70	0,0494	1,7400	0,7384	5,402	5,748
313,65	0,0494	1,7400	0,8227	6,422	6,828
313,80	0,0494	1,7400	0,9082	7,648	8,205
313,55	0,0494	1,7400	0,9531	8,329	9,015
313,70	0,0494	1,7400	0,9892	9,564	9,871
354,45	0,0494	1,7400	0,0412	0,577	0,459
354,40	0,0494	1,7400	0,1035	1,182	1,077
354,70	0,0494	1,7400	0,1688	1,863	1,765
354,35	0,0494	1,7400	0,2115	2,318	2,225
354,35	0,0494	1,7400	0,2593	2,851	2,769
354,40	0,0494	1,7400	0,3464	3,826	3,829
354,35	0,0494	1,7400	0,4308	4,907	4,951
354,40	0,0494	1,7400	0,5215	6,108	6,298
354,40	0,0494	1,7400	0,6057	7,418	7,713
354,40	0,0494	1,7400	0,6916	8,833	9,384
354,35	0,0494	1,7400	0,7044	9,226	9,655
395,15	0,0494	1,7400	0,0377	0,829	0,724
394,90	0,0494	1,7400	0,1231	1,916	1,800
394,95	0,0494	1,7400	0,1727	2,573	2,456
394,95	0,0494	1,7400	0,2568	3,749	3,621
394,90	0,0494	1,7400	0,3473	5,067	4,959
394,90	0,0494	1,7400	0,4286	6,319	6,251
394,95	0,0494	1,7400	0,4753	7,133	7,038
394,90	0,0494	1,7400	0,5104	7,636	7,652
394,90	0,0494	1,7400	0,5229	7,845	7,877
394,95	0,0494	1,7400	0,5631	8,644	8,620
394,90	0,0494	1,7400	0,6124	9,466	9,576
313,75	0,1022	2,0020	0,0496	0,309	0,277

**Tabelle B.2.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $H_2O + CH_3OH + CO_2 + NaCl$ ) von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen. ( $\ddagger$ ) bedeutet Salzausfall.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{NaCl}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$\bar{m}_{CO_2}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{exp}$ (MPa)	$p_{cal}$ (MPa)
313,75	0,1022	2,0020	0,1126	0,701	0,624
313,75	0,1022	2,0020	0,2232	1,335	1,271
313,75	0,1022	2,0020	0,3036	1,849	1,776
313,75	0,1022	2,0020	0,3998	2,608	2,426
313,60	0,1022	2,0020	0,4757	3,214	2,973
313,75	0,1022	2,0020	0,6263	4,299	4,222
313,75	0,1022	2,0020	0,7355	5,389	5,281
313,75	0,1022	2,0020	0,8627	6,836	6,777
313,75	0,1022	2,0020	0,9086	7,514	7,421
313,75	0,1022	2,0020	0,9700	8,559	8,416
354,40	0,1022	2,0020	0	0,081	0,082
354,40	0,1022	2,0020	0,0898	0,965	0,874
354,35	0,1022	2,0020	0,1866	1,848	1,778
354,40	0,1022	2,0020	0,2324	2,363	2,228
354,40	0,1022	2,0020	0,3212	3,331	3,143
354,35	0,1022	2,0020	0,4112	4,313	4,135
354,30	0,1022	2,0020	0,5002	5,452	5,194
354,35	0,1022	2,0020	0,5891	6,562	6,352
354,35	0,1022	2,0020	0,6868	8,030	7,760
354,65	0,1022	2,0020	0,7799	9,578	9,296
395,10	0,1022	2,0020	0	0,318	0,319
395,05	0,1022	2,0020	0,0772	1,206	1,162
395,05	0,1022	2,0020	0,1549	2,105	2,038
395,00	0,1022	2,0020	0,1964	2,701	2,518
395,00	0,1022	2,0020	0,2751	3,676	3,452
394,95	0,1022	2,0020	0,3530	4,667	4,410
395,00	0,1022	2,0020	0,4307	5,750	5,405
395,00	0,1022	2,0020	0,5097	6,869	6,457
395,00	0,1022	2,0020	0,5889	8,048	7,559
394,95	0,1022	2,0020	0,6470	9,037	8,401
313,75	0,2486	2,0340	0,1150	0,486	0,484
313,75	0,2486	2,0340	0,2392	1,009	1,006
313,75	0,2486	2,0340	0,3486	1,491	1,485
313,75	0,2486	2,0340	0,6174	2,735	2,756
313,75	0,2486	2,0340	0,8695	4,012	4,098
313,75	0,2486	2,0340	0,9330	4,342	4,465

B. Tabellarischer Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten

---

**Tabelle B.2.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ ) von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen. ( $^\ddagger$ ) bedeutet Salzausfall.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{NaCl}}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{\text{exp}}$ (MPa)	$p_{\text{cal}}$ (MPa)
313,70	0,2486	2,0340	1,1330	5,496	5,714
313,75	0,2486	2,0340	1,2940	6,578	6,862
313,75	0,2486	2,0340	1,4070	7,520	7,763
313,75	0,2486	2,0340	1,4250	7,727	7,916
313,75	0,2486	2,0340	1,5080	8,805	8,660
354,35	0,2486	2,0340	0,0097	0,152	0,170
354,35	0,2486	2,0340	0,1130	0,788	0,804
354,35	0,2486	2,0340	0,2454	1,596	1,638
354,35	0,2486	2,0340	0,2454	1,593	1,638
354,35	0,2486	2,0340	0,3500	2,215	2,315
354,35	0,2486	2,0340	0,5406	3,495	3,595
354,35	0,2486	2,0340	0,6708	4,371	4,508
354,35	0,2486	2,0340	0,7906	5,205	5,379
354,35	0,2486	2,0340	0,9371	6,271	6,488
354,35	0,2486	2,0340	1,0690	7,380	7,534
354,35	0,2486	2,0340	1,2150	8,621	8,752
354,35	0,2486	2,0340	1,2370	8,833	8,942
394,95	0,2486	2,0340	0	0,414	0,417
394,95	0,2486	2,0340	0,0018	0,430	0,431
394,95	0,2486	2,0340	0,1070	1,191	1,198
395,00	0,2486	2,0340	0,1639	1,571	1,616
395,00	0,2486	2,0340	0,2913	2,519	2,553
394,95	0,2486	2,0340	0,4163	3,509	3,477
395,00	0,2486	2,0340	0,5492	4,419	4,467
395,00	0,2486	2,0340	0,7086	5,744	5,662
395,00	0,2486	2,0340	0,8829	7,111	6,982
395,00	0,2486	2,0340	0,9402	7,591	7,419
394,95	0,2486	2,0340	1,1069	9,059	8,700
313,75	0,5002	0,7090	0,2433	0,471	0,495
313,75	0,5002	0,7090	0,5054	0,944	0,993
313,75	0,5002	0,7090	0,8240	1,511	1,589
313,75	0,5002	0,7090	1,2840	2,319	2,428
313,75	0,5002	0,7090	1,9030	3,359	3,521
313,75	0,5002	0,7090	2,8540	4,891	5,119
313,75	0,5002	0,7090	3,4860	5,853	6,128
313,75	0,5002	0,7090	3,9350	6,530	6,820

**Tabelle B.2.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $H_2O + CH_3OH + CO_2 + NaCl$ ) von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen. ( $^\ddagger$ ) bedeutet Salzausfall.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{NaCl}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$\bar{m}_{CO_2}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{exp}$ (MPa)	$p_{cal}$ (MPa)
313,75	0,5002	0,7090	4,4040	7,245	7,520
313,75	0,5002	0,7090	5,0570	8,444	8,459
354,35	0,5002	0,7090	0	0,137	0,139
354,35	0,5002	0,7090	0,1829	0,642	0,658
354,35	0,5002	0,7090	0,4839	1,464	1,495
354,35	0,5002	0,7090	0,9596	2,646	2,780
354,35	0,5002	0,7090	1,4810	3,960	4,134
354,35	0,5002	0,7090	1,9830	5,217	5,384
354,35	0,5002	0,7090	2,5340	6,590	6,699
354,35	0,5002	0,7090	2,5890	6,791	6,826
354,35	0,5002	0,7090	3,3460	8,471	8,527
354,35	0,5002	0,7090	3,9550	9,955	9,815
395,00	0,5002	0,7090	0	0,504	0,514
395,00	0,5002	0,7090	0,0508	0,678	0,684
395,00	0,5002	0,7090	0,2158	1,219	1,232
395,00	0,5002	0,7090	0,6300	2,553	2,568
394,95	0,5002	0,7090	0,9549	3,582	3,578
394,95	0,5002	0,7090	1,4730	4,977	5,126
395,00	0,5002	0,7090	1,5570	5,453	5,371
395,00	0,5002	0,7090	1,8730	6,328	6,269
395,00	0,5002	0,7090	2,2310	7,374	7,252
395,00	0,5002	0,7090	2,6820	8,647	8,440
395,00	0,5002	0,7090	2,9400	9,390	9,094
313,75	0,7505	0,2508	0,1497	0,191	0,192
313,75	0,7505	0,2508	0,4270	0,484	0,483
313,75	0,7505	0,2508	1,1090	1,079	1,161
313,75	0,7505	0,2508	1,6470	1,581	1,660
313,75	0,7505	0,2508	3,1540	2,716	2,907
313,75	0,7505	0,2508	4,0050	3,343	3,523
313,75	0,7505	0,2508	5,8390	4,527	4,668
313,75	0,7505	0,2508	7,6880	5,481	5,607 <sup>‡</sup>
313,75	0,7505	0,2508	10,0810	6,440 <sup>‡</sup>	6,530 <sup>‡</sup>
313,75	0,7505	0,2508	10,2480	6,498 <sup>‡</sup>	6,586 <sup>‡</sup>
313,75	0,7505	0,2508	10,8220	6,685 <sup>‡</sup>	6,767 <sup>‡</sup>
313,75	0,7505	0,2508	14,1140	7,559 <sup>‡</sup>	7,603 <sup>‡</sup>
313,75	0,7505	0,2508	17,5640	8,277 <sup>‡</sup>	8,191 <sup>‡</sup>



**Tabelle B.2.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ ) von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen. ( $^\ddagger$ ) bedeutet Salzausfall.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{NaCl}}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{\text{exp}}$ (MPa)	$p_{\text{cal}}$ (MPa)
354,35	0,7505	0,2508	0	0,161	0,163
354,35	0,7505	0,2508	0,2573	0,576	0,579
354,35	0,7505	0,2508	0,6793	1,203	1,238
354,40	0,7505	0,2508	1,3180	2,140	2,184
354,40	0,7505	0,2508	2,3350	3,411	3,564
354,40	0,7505	0,2508	3,5030	4,833	4,977
354,35	0,7505	0,2508	3,9940	5,463	5,517
354,35	0,7505	0,2508	5,0820	6,636	6,621
354,40	0,7505	0,2508	6,3920	7,893	7,785
354,40	0,7505	0,2508	8,1040	9,371	9,041 $^\ddagger$
395,00	0,7505	0,2508	0	0,586	0,592
395,00	0,7505	0,2508	0,1739	0,947	0,940
395,00	0,7505	0,2508	0,6382	1,871	1,845
395,00	0,7505	0,2508	1,0460	2,541	2,609
395,00	0,7505	0,2508	1,7620	3,771	3,882
395,00	0,7505	0,2508	2,5710	5,243	5,222
395,00	0,7505	0,2508	3,3290	6,348	6,384
394,95	0,7505	0,2508	4,2560	7,755	7,689
395,00	0,7505	0,2508	4,7300	8,359	8,312
395,00	0,7505	0,2508	5,0600	8,891	8,725
313,75	0,7525	0,4018	0,1873	0,311	0,235
313,90	0,7525	0,4018	0,3810	0,510	0,443
313,80	0,7525	0,4018	0,8300	0,947	0,904
313,80	0,7525	0,4018	1,2760	1,372	1,341
313,85	0,7525	0,4018	1,9240	1,966	1,938 $^\ddagger$
313,75	0,7525	0,4018	1,9800	2,009	1,984 $^\ddagger$
313,75	0,7525	0,4018	2,3410	2,322	2,292 $^\ddagger$
313,80	0,7525	0,4018	2,8990	2,769 $^\ddagger$	2,744 $^\ddagger$
313,80	0,7525	0,4018	3,4010	3,150 $^\ddagger$	3,123 $^\ddagger$
313,10	0,7525	0,4018	3,9920	3,563 $^\ddagger$	3,508 $^\ddagger$
354,40	0,7525	0,4018	0,2683	0,654	0,604
354,40	0,7525	0,4018	0,9234	1,594	1,630
354,50	0,7525	0,4018	1,6310	2,712	2,665
354,35	0,7525	0,4018	2,3940	3,808	3,688 $^\ddagger$
354,40	0,7525	0,4018	2,4770	3,855	3,795 $^\ddagger$
354,40	0,7525	0,4018	2,7420	4,271	4,127 $^\ddagger$

**Tabelle B.2.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $H_2O + CH_3OH + CO_2 + NaCl$ ) von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen. ( $^\ddagger$ ) bedeutet Salzausfall.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{NaCl}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$\bar{m}_{CO_2}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{exp}$ (MPa)	$p_{cal}$ (MPa)
354,40	0,7525	0,4018	3,0290	4,611	4,474 $^\ddagger$
354,40	0,7525	0,4018	3,1790	4,812	4,651 $^\ddagger$
354,40	0,7525	0,4018	3,5330	5,228 $^\ddagger$	5,057 $^\ddagger$
354,35	0,7525	0,4018	3,8790	5,703 $^\ddagger$	5,436 $^\ddagger$
354,40	0,7525	0,4018	4,1580	6,004 $^\ddagger$	5,734 $^\ddagger$
395,00	0,7525	0,4018	0,1812	1,059	0,960
395,05	0,7525	0,4018	0,3598	1,465	1,319
395,05	0,7525	0,4018	0,8184	2,352	2,212
395,05	0,7525	0,4018	1,2800	3,213	3,075
395,05	0,7525	0,4018	1,7030	4,034	3,834
395,15	0,7525	0,4018	2,2520	4,992	4,778
395,10	0,7525	0,4018	2,3080	5,126	4,870
395,00	0,7525	0,4018	2,9110	6,091	5,839
395,00	0,7525	0,4018	3,2790	6,684	6,405
395,05	0,7525	0,4018	3,6500	7,283 $^\ddagger$	6,953 $^\ddagger$
395,00	0,7525	0,4018	4,4560	8,385 $^\ddagger$	8,043 $^\ddagger$
395,05	0,7525	0,4018	4,9030	9,018 $^\ddagger$	8,609 $^\ddagger$

**Tabelle B.3.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen. ( $^\ddagger$ ) bedeutet Salzausfall.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ (mol · kg $^{-1}$ )	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ (mol · kg $^{-1}$ )	$p_{exp}$ (MPa)	$p_{cal}$ (MPa)
313,75	0,05501	0,9164	0,0320	0,276	0,215
313,75	0,05501	0,9164	0,0642	0,497	0,426
313,75	0,05501	0,9164	0,1172	0,806	0,784
313,75	0,05501	0,9164	0,2321	1,584	1,619
313,75	0,05501	0,9164	0,2806	2,039	1,999
313,75	0,05501	0,9164	0,4256	3,273	3,265
313,75	0,05501	0,9164	0,4896	3,920	3,900
313,75	0,05501	0,9164	0,6245	5,454	5,462
313,75	0,05501	0,9164	0,7653	7,396	7,628
313,75	0,05501	0,9164	0,7748	7,625	7,807
313,75	0,05501	0,9164	0,7855	7,770	8,015
313,75	0,05501	0,9164	0,8705	9,480	10,053
354,35	0,05501	0,9164	0,0327	0,430	0,413
354,40	0,05501	0,9164	0,0794	0,962	0,918
354,35	0,05501	0,9164	0,1453	1,685	1,664
354,40	0,05501	0,9164	0,2086	2,432	2,426
354,40	0,05501	0,9164	0,2170	2,578	2,530
354,40	0,05501	0,9164	0,3357	4,019	4,112
354,35	0,05501	0,9164	0,4457	5,587	5,791
354,35	0,05501	0,9164	0,5128	6,742	6,953
354,40	0,05501	0,9164	0,5699	7,773	8,053
354,40	0,05501	0,9164	0,6624	9,772	10,122
394,95	0,05501	0,9164	0	0,289	0,282
395,00	0,05501	0,9164	0,0092	0,387	0,400
395,00	0,05501	0,9164	0,0665	1,193	1,145
395,00	0,05501	0,9164	0,0733	1,237	1,236
395,00	0,05501	0,9164	0,1149	1,933	1,797
395,00	0,05501	0,9164	0,1900	2,894	2,852
394,95	0,05501	0,9164	0,2497	3,848	3,732
395,00	0,05501	0,9164	0,3023	4,543	4,543
395,00	0,05501	0,9164	0,3633	5,701	5,529
395,00	0,05501	0,9164	0,4767	7,704	7,512
395,00	0,05501	0,9164	0,5631	9,363	9,186
313,75	0,24495	0,1509	0,2230	0,641	0,692
313,60	0,24495	0,1509	0,3914	1,210	1,223
313,80	0,24495	0,1509	0,6207	2,035	1,992

**Tabelle B.3.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $H_2O + CH_3OH + CO_2 + Na_2SO_4$ ) von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen. (<sup>‡</sup>) bedeutet Salzausfall.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{Na_2SO_4}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$\bar{m}_{CO_2}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{exp}$ (MPa)	$p_{cal}$ (MPa)
313,70	0,24495	0,1509	0,8436	2,879	2,782
313,75	0,24495	0,1509	0,8423	2,890	2,780
313,80	0,24495	0,1509	1,0690	3,868	3,643 <sup>‡</sup>
313,60	0,24495	0,1509	1,3010	4,880	4,581 <sup>‡</sup>
314,05	0,24495	0,1509	1,4670	5,631	5,353 <sup>‡</sup>
313,85	0,24495	0,1509	1,5990	6,319	5,963 <sup>‡</sup>
313,60	0,24495	0,1509	1,6830	6,727	6,359 <sup>‡</sup>
313,90	0,24495	0,1509	1,9120	8,588	7,642 <sup>‡</sup>
354,35	0,24495	0,1509	0,0942	0,456	0,546
354,65	0,24495	0,1509	0,1875	0,906	0,989
354,50	0,24495	0,1509	0,3485	1,684	1,762
354,40	0,24495	0,1509	0,5674	2,777	2,847
354,40	0,24495	0,1509	0,7860	4,018	3,974
354,35	0,24495	0,1509	1,0360	5,367	5,322
354,05	0,24495	0,1509	1,2830	6,742	6,716
354,40	0,24495	0,1509	1,5010	8,112	8,031 <sup>‡</sup>
354,30	0,24495	0,1509	1,6420	8,954	8,904 <sup>‡</sup>
395,05	0,24495	0,1509	0,0893	0,783	0,908
395,35	0,24495	0,1509	0,1738	1,276	1,380
395,35	0,24495	0,1509	0,3241	2,131	2,215
395,00	0,24495	0,1509	0,5077	3,169	3,231
395,00	0,24495	0,1509	0,6970	4,336	4,287
394,95	0,24495	0,1509	0,8070	4,995	4,901
395,00	0,24495	0,1509	0,9572	5,893	5,744
395,00	0,24495	0,1509	1,2140	7,340	7,190
395,15	0,24495	0,1509	1,3290	8,082	7,842
395,05	0,24495	0,1509	1,5950	9,699	9,352

### B.3. CH<sub>3</sub>OH + NH<sub>3</sub>

**Tabelle B.4.:** Vergleich von experimentellen Gaslöslichkeitsdaten im System (CH<sub>3</sub>OH + NH<sub>3</sub>) von Xia [125] mit Korrelationsergebnissen.

$T$ (K)	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{\text{exp}}$ (MPa)	$p_{\text{cal}}$ (MPa)
313,75	7,087	0,123	0,118
313,75	10,66	0,161	0,171
313,75	13,08	0,211	0,210
313,75	15,18	0,260	0,247
313,75	19,14	0,308	0,321
313,75	23,63	0,410	0,410
313,75	26,64	0,461	0,471
313,75	35,34	0,596	0,638
313,75	43,66	0,699	0,763
313,75	48,32	0,760	0,808
313,75	60,00	0,875	0,825
313,75	66,35	0,913	0,780
354,35	1,506	0,248	0,232
354,35	4,313	0,336	0,322
354,35	5,676	0,382	0,371
354,35	7,908	0,472	0,457
354,35	10,97	0,598	0,585
354,35	12,68	0,673	0,660
354,35	13,12	0,695	0,680
354,35	15,35	0,795	0,782
354,35	20,23	1,019	1,005
354,35	23,75	1,165	1,156
354,35	30,36	1,422	1,389
354,35	41,18	1,801	1,538
395,00	2,182	0,835	0,822
395,00	3,548	0,939	0,925
395,00	7,634	1,266	1,271
395,00	11,49	1,617	1,638
395,00	12,27	1,696	1,714
395,00	15,94	2,027	2,074
395,00	24,93	2,791	2,811
395,00	34,54	3,509	3,094
395,00	46,63	4,226	2,691

**Tabelle B.5.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$ ) von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen.

$T$ (K)	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (MPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (MPa)	$p_{M,exp}$ (MPa)	$p_{M,cal}$ (MPa)	$p_{exp}$ (MPa)	$p_{cal}$ (MPa)
353,10	0	0	0	0,181	0,181	0,181	0,181
353,10	1,334	0,031	0,043	0,182	0,175	0,215	0,217
353,10	2,726	0,076	0,091	0,176	0,168	0,254	0,259
353,10	3,782	0,114	0,130	0,172	0,163	0,288	0,293
353,10	5,546	0,182	0,199	0,164	0,155	0,349	0,353
353,10	6,292	0,210	0,229	0,162	0,151	0,374	0,380
353,10	7,280	0,254	0,271	0,158	0,146	0,414	0,417
353,10	8,695	0,315	0,333	0,152	0,140	0,470	0,472
353,10	11,170	0,426	0,445	0,144	0,129	0,573	0,574
353,10	12,998	0,514	0,532	0,135	0,121	0,653	0,653
393,05	0	0	0	0,635	0,639	0,635	0,639
393,05	1,533	0,247	0,119	0,493	0,618	0,740	0,737
393,05	3,039	0,291	0,247	0,553	0,595	0,846	0,842
393,05	4,547	0,410	0,385	0,550	0,572	0,963	0,957
393,05	5,748	0,514	0,500	0,546	0,553	1,062	1,053
393,05	7,211	0,664	0,646	0,522	0,531	1,190	1,177
393,05	9,243	0,829	0,858	0,536	0,501	1,369	1,359
393,05	11,300	0,950	1,078	0,595	0,472	1,549	1,550
393,05	11,989	0,989	1,152	0,615	0,463	1,606	1,615

#### **B.4. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$**

**Tabelle B.6.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$ ) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen.

T (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
313,15	0,0496	0	0	0	6,4	7,0	4,0	3,0	10,5	10,0
313,15	0,0490	0	0	0	6,8	7,0	3,7	3,0	10,6	10,0
313,15	0,0496	1,849	5,4	6,7	8,1	6,8	3,2	2,9	16,7	16,3
313,15	0,0496	3,263	11,8	12,3	7,6	6,6	2,6	2,8	22,1	21,6
313,15	0,0496	4,537	17,3	17,7	7,4	6,4	2,4	2,7	27,1	26,8
313,10	0,0496	6,031	24,1	24,5	7,1	6,2	2,3	2,6	33,5	33,3
313,15	0,0490	6,312	24,7	25,9	7,7	6,2	2,3	2,5	34,8	34,6
313,20	0,0490	7,745	32,3	33,1	7,3	6,0	2,1	2,5	41,7	41,7
313,20	0,0490	9,188	40,4	41,0	6,7	5,9	2,1	2,4	49,2	49,2
313,15	0,0490	10,725	49,4	49,9	6,3	5,6	2,1	2,3	57,8	57,8
313,15	0,0490	12,030	57,0	58,1	6,7	5,5	2,0	2,2	65,7	65,8
313,20	0,248	0	0	0	5,2	5,8	13,4	11,8	18,7	17,6
313,55	0,245	0	0	0	6,3	5,9	12,8	11,9	19,5	17,9
313,15	0,248	1,756	5,3	7,1	6,6	5,6	12,7	11,4	24,6	24,0
313,10	0,248	3,337	14,1	14,4	6,1	5,4	11,1	11,0	31,5	30,7
313,10	0,248	4,252	19,0	19,0	5,8	5,2	10,7	10,7	35,6	35,0
313,05	0,248	6,056	29,2	29,2	5,9	5,0	10,0	10,3	45,0	44,4
313,15	0,245	6,515	31,2	32,0	6,8	5,0	9,7	10,1	47,6	47,1
313,05	0,245	8,082	42,0	42,2	6,3	4,7	8,9	9,7	57,1	56,6
313,15	0,245	10,586	60,4	61,3	6,2	4,4	8,6	9,1	75,2	74,9
313,15	0,245	11,961	71,8	73,0	5,7	4,2	8,4	8,8	86,0	86,1
313,15	0,497	0	0	0	4,3	4,3	20,3	19,8	24,7	24,1
313,15	0,498	0	0	0	4,8	4,3	20,2	19,8	25,4	24,1
313,25	0,498	1,376	5,2	6,8	6,2	4,1	19,0	19,4	30,4	30,4

B.4.  $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$



**Tabelle B.6.:** (Fortsetzung): Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System (H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>OH + NH<sub>3</sub>) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
313,15	0,498	2,860	14,6	15,3	5,7	3,9	17,5	18,8	38,0	38,0
313,15	0,498	4,319	24,9	24,9	5,5	3,7	16,4	18,2	46,7	46,8
313,75	0,498	6,050	38,3	38,7	5,7	3,6	16,1	17,9	60,2	60,3
313,05	0,497	7,574	50,8	50,7	5,0	3,3	15,3	16,6	71,2	70,6
313,05	0,497	8,959	63,8	63,9	5,0	3,1	14,5	16,0	83,3	83,0
313,10	0,497	10,395	78,2	79,1	5,0	3,0	14,3	15,3	97,5	97,4
313,10	0,497	11,916	94,6	96,7	4,8	2,8	14,3	14,6	113,6	114,1
313,15	0,735	0	0	0	1,6	2,6	28,1	26,8	29,7	29,4
313,10	0,735	1,509	4,3	10,2	1,4	2,4	32,0	26,0	37,7	38,6
313,15	0,735	2,995	14,0	21,7	1,0	2,3	32,9	25,2	47,8	49,2
313,15	0,735	4,541	26,2	35,4	0,5	2,1	33,5	24,2	60,2	61,7
313,15	0,735	6,015	45,4	50,0	0,6	2,0	27,8	23,3	73,9	75,2
353,00	0,0493	0	0	0	43,0	44,9	20,3	16,7	63,3	61,6
353,10	0,0494	0	0	0	43,9	45,1	20,6	16,8	64,5	61,9
353,05	0,0494	1,441	21,6	21,6	42,4	44,0	19,0	16,1	83,1	81,7
353,00	0,0493	2,499	38,3	38,3	41,9	43,1	18,0	15,7	98,1	97,1
353,20	0,0494	2,792	44,7	43,3	41,7	43,2	16,8	15,7	103,2	102,2
353,15	0,0494	4,192	68,7	66,9	40,2	42,1	15,9	15,1	124,9	124,1
353,05	0,0493	5,197	85,6	84,4	40,1	41,1	15,0	14,7	140,7	140,2
353,05	0,0495	5,502	92,1	89,9	39,2	40,8	14,6	14,9	146,2	145,7
353,10	0,0494	7,587	130,8	129,3	38,2	39,4	13,6	14,0	182,7	182,7
353,10	0,0494	10,998	200,9	199,9	36,5	36,8	12,4	13,0	249,7	249,7
353,00	0,248	0	0	0	37,8	37,2	65,4	64,2	103,1	101,4
353,15	0,248	0	0	0	37,2	37,4	67,2	64,6	104,6	102,0
353,00	0,248	0,950	8,9	15,3	39,5	36,5	66,6	62,9	115,1	114,7

**Tabelle B.6.:** (Fortsetzung): Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System (H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>OH + NH<sub>3</sub>) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
353,05	0,248	1,860	27,7	30,9	39,1	36,0	61,4	61,7	128,3	128,6
353,05	0,248	2,975	48,2	51,2	37,3	35,2	60,2	60,2	145,8	146,5
353,05	0,248	4,029	70,5	71,7	35,5	34,4	57,7	58,7	163,8	164,8
353,10	0,248	4,990	90,0	91,5	34,6	33,8	56,9	57,5	181,7	182,8
353,05	0,248	5,799	108,2	108,8	33,9	33,1	54,4	56,3	196,6	198,2
353,20	0,248	6,304	119,3	120,5	33,1	32,9	55,4	55,9	207,9	209,4
353,15	0,248	7,251	142,0	142,2	32,1	32,2	53,4	54,6	227,7	228,9
353,10	0,248	7,971	159,6	159,2	31,9	31,6	51,4	53,5	243,0	244,3
353,05	0,248	8,818	179,5	179,9	31,8	30,9	50,0	52,4	261,3	263,2
353,05	0,248	9,827	204,9	205,8	30,9	30,2	49,1	51,1	285,1	287,1
353,10	0,248	10,831	231,4	233,0	32,6	29,5	46,9	50,0	311,2	312,5
353,15	0,248	11,955	262,3	264,7	31,2	28,8	46,0	48,7	339,7	342,1
353,20	0,499	0	0	0	28,6	28,4	103,7	104,3	132,2	132,7
353,25	0,491	0	0	0	29,9	28,7	102,5	103,3	132,6	132,1
353,30	0,491	1,040	14,3	19,7	30,0	28,1	103,2	101,5	147,6	149,3
353,25	0,491	1,685	29,8	32,8	30,1	27,6	98,6	99,9	158,6	160,3
353,25	0,491	2,866	56,8	58,4	29,2	26,8	94,6	97,4	180,6	182,5
353,20	0,491	4,147	88,0	88,5	27,8	25,8	91,3	94,4	207,4	208,7
353,15	0,491	5,186	116,4	114,7	27,0	25,1	87,2	91,9	230,7	231,7
353,15	0,491	6,058	139,7	138,1	26,6	24,5	84,8	89,9	251,3	252,5
353,15	0,499	6,244	145,2	144,2	25,6	24,0	86,7	90,4	257,5	258,7
353,20	0,499	7,184	172,2	171,4	25,9	23,5	84,1	88,4	282,2	283,3
353,20	0,499	8,015	198,3	196,4	25,1	22,9	81,5	86,5	305,0	305,8
353,20	0,499	8,842	223,5	222,2	24,9	22,4	79,9	84,6	328,4	329,2
353,15	0,499	9,890	256,5	256,0	24,2	21,6	78,3	82,0	359,1	359,7

B.4. H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>OH + NH<sub>3</sub>

**Tabelle B.6.:** (Fortsetzung): Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{NH}_3$ ) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
353,15	0,499	10,927	291,8	291,2	23,7	21,0	75,4	79,7	391,3	391,9
353,10	0,499	11,914	324,4	325,6	23,1	20,3	73,8	77,4	421,4	423,3
353,20	0,751	0	0	0	17,4	17,1	138,8	140,1	156,1	157,2
353,20	0,750	0	0	0	17,2	17,1	139,4	140,0	156,7	157,1
353,10	0,750	1,925	43,3	47,3	16,6	15,9	136,0	134,0	196,3	197,3
353,10	0,750	3,717	99,0	97,8	16,6	15,0	125,0	128,4	241,0	241,1
353,05	0,750	4,854	135,7	132,6	16,1	14,3	120,0	124,4	271,8	271,4
353,05	0,750	5,937	171,8	168,1	15,6	13,8	116,8	120,8	304,7	302,7
353,35	0,751	7,524	230,6	225,7	15,0	13,1	112,5	116,8	358,6	355,6
353,15	0,751	8,877	281,7	275,3	14,4	12,4	106,5	111,4	403,2	399,1
353,20	0,751	10,526	345,1	341,3	14,6	11,7	101,9	106,1	461,6	459,2
353,15	0,751	11,711	392,9	390,2	13,4	11,2	99,6	102,1	506,4	503,6
353,10	0,946	0	0	0	3,5	4,4	172,4	171,0	176,0	175,4
353,10	0,959	0	0	0	2,6	3,4	174,8	173,3	177,3	176,7
353,10	0,946	1,613	37,4	48,6	5,2	4,1	173,0	164,5	216,0	217,3
353,05	0,946	3,348	94,8	106,5	4,9	3,8	164,6	156,8	264,5	267,1
353,10	0,946	4,850	148,4	161,3	5,2	3,5	159,1	150,3	313,0	315,1
353,10	0,946	6,002	193,3	205,7	4,9	3,4	154,2	145,2	352,4	354,2
353,20	0,959	7,921	273,9	288,2	4,4	2,4	151,6	138,7	431,3	429,3
353,15	0,959	9,234	331,2	344,8	4,4	2,2	145,1	132,7	480,9	479,7
353,05	0,959	10,617	390,8	405,9	4,5	2,1	140,2	126,3	535,6	534,4
353,20	0,959	11,906	449,2	467,0	4,6	2,0	137,9	121,7	591,8	590,7
393,25	0,0490	0	0	0	209,9	190,5	53,5	60,2	263,5	250,8
393,10	0,0490	0	0	0	211,5	189,6	53,5	60,0	265,0	249,6
393,15	0,0490	4,628	208,9	217,2	204,2	176,9	54,0	54,3	467,5	448,4

**Tabelle B.6.:** (Fortsetzung): Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System (H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>OH + NH<sub>3</sub>) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
393,35	0,0490	5,978	256,3	286,9	227,4	174,3	53,0	53,1	537,5	514,3
393,15	0,0490	6,146	267,8	294,2	212,2	172,7	51,0	52,6	531,1	519,5
393,25	0,0491	7,281	312,1	354,4	242,6	170,0	50,0	51,6	605,4	576,0
393,25	0,0491	9,955	444,2	499,7	260,0	162,7	47,1	49,0	753,2	711,3
393,10	0,0491	11,847	561,4	604,3	253,1	156,9	45,3	47,1	861,3	808,3
393,15	0,250	0	0	0	119,8	157,4	273,7	229,8	392,2	387,2
393,20	0,246	0	0	0	145,6	158,3	250,0	227,5	395,5	385,8
393,15	0,246	1,444	68,3	70,3	163,4	154,4	222,3	220,2	454,3	444,9
393,10	0,250	2,603	120,9	130,3	148,5	150,6	226,5	217,0	495,9	497,9
393,15	0,246	2,965	132,6	149,6	169,8	150,5	219,0	213,1	521,6	513,2
393,20	0,246	4,431	198,2	231,1	180,3	146,8	213,4	206,7	592,4	584,6
393,05	0,250	5,330	220,7	282,8	182,8	143,2	217,1	204,2	621,1	630,1
393,15	0,246	5,938	276,2	318,8	182,4	142,6	210,7	199,8	669,6	661,2
393,20	0,250	7,558	321,2	419,4	207,7	138,0	207,5	195,4	737,1	752,8
393,10	0,250	8,983	396,2	509,2	212,2	133,9	205,7	189,0	814,8	832,1
393,15	0,250	10,623	493,1	617,6	199,5	130,0	216,9	182,8	910,0	930,3
393,15	0,250	11,708	552,8	690,4	197,0	127,3	225,0	178,7	976,2	996,4
393,15	0,498	0	0	0	123,6	120,4	359,6	364,8	484,2	485,2
393,15	0,494	0	0	0	89,2	121,0	401,0	362,8	491,4	483,8
393,10	0,494	1,376	61,6	75,8	112,8	117,6	370,3	352,4	544,6	545,8
393,10	0,494	3,039	135,8	175,9	128,7	113,7	362,3	340,1	626,9	629,8
393,20	0,494	4,643	203,9	281,5	145,5	110,3	365,3	329,1	715,3	720,8
393,10	0,494	6,075	278,3	380,7	153,9	106,5	368,2	317,5	808,2	804,7
393,20	0,498	6,611	271,3	421,4	157,9	105,0	400,7	316,1	830,0	842,5
392,75	0,498	9,020	447,6	598,1	139,3	98,0	398,8	295,0	983,5	991,1

B.4. H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>OH + NH<sub>3</sub>

**Tabelle B.6.:** (Fortsetzung): Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{NH}_3$ ) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
392,70	0,498	10,412	514,5	706,6	150,9	94,8	419,0	285,1	1086,9	1086,5
392,80	0,498	11,643	600,8	806,8	149,3	92,5	423,7	277,8	1173,9	1177,1
393,25	0,750	0	0	0	73,9	72,8	489,3	492,8	564,6	565,6
393,40	0,747	0	0	0	68,8	73,9	500,8	493,2	567,0	567,1
393,30	0,750	1,605	64,7	105,0	67,4	70,1	518,0	477,4	650,2	652,5
393,35	0,750	3,469	213,5	240,8	62,2	66,9	491,6	458,4	767,3	766,0
393,25	0,750	4,851	333,5	349,2	59,0	64,3	467,6	442,1	860,1	855,6
393,25	0,750	5,737	409,4	422,5	56,4	62,8	458,9	432,4	924,7	917,7
393,05	0,747	7,454	563,2	567,6	56,6	60,1	440,7	410,3	1060,9	1038,0
393,10	0,747	9,212	714,2	727,0	55,4	57,5	428,9	392,6	1199,0	1177,0
392,90	0,747	11,076	878,3	897,4	53,7	54,4	413,8	371,9	1345,0	1323,7
393,00	0,747	11,985	961,2	985,3	52,6	53,3	410,6	364,3	1425,1	1402,9
393,05	0,946	0	0	0	11,1	18,6	622,1	603,9	633,0	622,5
393,15	0,953	0	0	0	8,4	16,3	625,5	610,1	633,3	626,4
393,05	0,946	1,452	132,9	108,2	12,8	17,8	579,7	585,0	725,5	710,9
393,10	0,946	2,826	257,8	219,9	14,4	17,0	548,8	566,8	822,0	803,7
393,10	0,946	4,357	380,5	353,5	13,6	16,2	547,1	545,0	940,1	914,8
393,10	0,953	5,244	446,7	437,0	11,3	13,8	541,5	536,1	989,9	986,9
393,10	0,946	5,786	491,7	485,9	13,6	15,5	547,8	524,6	1053,7	1026,0
393,15	0,953	7,258	615,4	632,4	11,2	13,0	555,1	507,9	1184,8	1153,2
393,10	0,953	8,836	684,6	791,4	12,4	12,4	607,7	485,2	1304,9	1288,9
393,15	0,953	10,314	862,0	945,7	11,2	11,9	562,6	466,0	1437,0	1423,6
393,00	0,953	11,626	1013,0	1080,7	10,3	11,4	526,5	447,3	1556,0	1539,4

**B.5.  $H_2O + CH_3OH + NH_3 + NaCl/Na_2SO_4$**

**Tabelle B.7.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 + \text{NaCl}$ ) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\tilde{m}_{\text{NaCl}}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$\tilde{m}_{\text{NH}_3}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
353,05	0,2460	2,005	0	0	0	32	31,7	75	73,5	106,4	105,2
353,10	0,2460	2,005	1,358	18,8	23,7	34	31,0	73	71,1	125,7	125,8
353,05	0,2461	2,005	2,417	40,4	43,5	34	30,3	67	69,0	141,7	142,8
353,15	0,2461	2,004	3,713	70,7	69,6	30	29,6	64	67,0	164,7	166,2
353,10	0,2462	2,004	4,800	90,4	92,7	33	28,9	61	65,0	184,2	186,5
353,05	0,2462	2,004	5,939	115,6	118,0	32	28,1	59	63,0	205,9	209,1
353,10	0,5000	0,733	0	0	0	26	25,7	106	107,5	132	133,2
353,05	0,5001	0,733	1,215	17,3	23,6	28	24,9	107	104,7	151,6	153,1
353,10	0,5001	0,733	2,522	48,0	51,6	27	24,1	101	101,9	175,6	177,6
353,10	0,5002	0,733	3,652	76,5	78,0	26	23,4	95	99,2	198,1	200,7
353,10	0,5002	0,733	4,864	108,4	108,5	25	22,7	92	96,3	224,9	227,5
353,15	0,5002	0,733	6,030	138,7	140,2	25	22,0	89	93,6	253,4	255,9
353,05	0,7466	0,255	0	0	0	18	16,5	137	138,7	154,6	155,2
353,05	0,7467	0,255	1,657	37,0	40,2	19	15,5	132	134,1	188,2	189,8
353,05	0,7467	0,255	2,876	73,9	73,2	17	14,9	126	130,3	216,9	218,4
353,05	0,7467	0,255	3,983	107,1	105,5	17	14,3	123	126,8	246,3	246,6
353,05	0,7467	0,255	4,975	139,6	136,4	17	13,8	117	123,5	273,7	273,7
353,10	0,7467	0,255	5,869	170,3	166,0	16	13,4	115	120,7	300,7	300,1
392,55	0,2460	2,024	0	0	0	82	132,3	311	256,1	392,4	388,3
392,60	0,2465	2,022	3,004	159,6	159,5	115	126,0	250	238,3	525,4	523,8
392,65	0,2466	2,022	4,645	242,4	254,9	125	122,5	239	229,2	606,8	606,7
392,65	0,2467	2,022	6,394	330,6	361,6	132	118,6	231	219,8	693	700,1
393,20	0,2446	0,999	0	0	0	99	146,8	298	245,8	396,7	392,5
393,25	0,2449	0,998	2,005	99,2	102,4	123	142,2	257	235,1	478,4	479,8

**Tabelle B.7.:** (Fortsetzung): Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System (H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>OH + NH<sub>3</sub> + NaCl) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{NaCl}}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{\text{NH}_3, \text{exp}}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3, \text{cal}}$ (kPa)	$p_{W, \text{exp}}$ (kPa)	$p_{W, \text{cal}}$ (kPa)	$p_{M, \text{exp}}$ (kPa)	$p_{M, \text{cal}}$ (kPa)	$p_{\text{exp}}$ (kPa)	$p_{\text{cal}}$ (kPa)
393,00	0,2450	0,998	3,166	166,1	164,8	118	138,3	244	227,4	528,1	530,5
393,00	0,2451	0,998	4,803	244,9	258,5	130	134,3	231	219,0	605,8	611,8
393,20	0,2452	0,998	6,267	319,4	348,1	141	131,6	223	213,0	683	692,7
393,05	0,4969	1,013	0	0	0	79	106,2	420	379,3	499,6	485,5
393,05	0,4971	1,012	1,534	75,3	86,7	88	103,2	407	367,2	569,9	557,1
393,00	0,4972	1,012	3,054	179,8	180,4	88	99,9	381	354,5	648,8	634,8
393,00	0,4974	1,012	4,715	276,9	291,2	97	96,5	370	341,1	743,2	728,7
392,95	0,4975	1,011	6,036	375,0	384,3	94	93,6	355	330,0	824,1	807,9
393,25	0,4980	1,006	0	0	0	82	106,8	370	381,8	453	488,6
393,25	0,4982	1,006	4,465	211,6	275,6	98	97,7	373	345,7	682,6	719,1
393,25	0,4982	1,005	6,065	350,1	389,1	92	94,4	369	332,8	810,6	816,3
393,35	0,7617	0,370	0	0,0	0	57	66,2	511	500,5	568,5	566,7
393,15	0,7617	0,371	1,401	32,9	91,8	60	63,5	552	483,6	645,6	638,8
393,35	0,7618	0,370	3,294	162,8	230,1	59	60,8	532	465,9	753,6	756,8
393,25	0,7618	0,370	4,472	261,5	322,3	54	58,8	512	451,5	827,6	832,6
393,30	0,7618	0,370	5,846	377,7	436,9	51	56,8	498	436,9	926,7	930,5
393,25	0,7351	0,356	0	0	0	63	71,9	495	485,8	557,5	557,7
393,25	0,7353	0,356	6,730	453,5	504,1	55	60,6	472	415,6	980,7	980,3

B.5. H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>OH + NH<sub>3</sub> + NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Tabelle B.8.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen. (<sup>‡</sup>) bedeutet Salzausfall.

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\tilde{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$\tilde{m}_{\text{NH}_3}$ (mol · kg <sup>-1</sup> )	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
353,20	0,0492	0,878	0	0	0,0	39	43,2	30	22,8	68,7	66,0
353,15	0,0493	0,877	1,468	27,3	28,8	43	41,8	23	21,6	93,1	92,2
353,15	0,0493	0,877	2,49	49,2	49,6	43	40,9	20	20,8	112,0	111,3
353,20	0,0494	0,877	3,914	77,9	79,9	43	39,8	19	19,8	139,3	139,5
353,15	0,0494	0,877	4,53	91,4	93,3	42	39,2	18	19,4	151,3	151,8
353,10	0,0494	0,877	5,934	119,9	120,2	41	38,3	17	17,9	177,1	176,4 <sup>‡</sup>
353,10	0,2481	0,152	0	0	0,0	33	36,5	72	67,4	105,0	103,9
353,10	0,2482	0,152	1,352	19,8	22,9	38	35,6	66	65,2	123,5	123,7 <sup>‡</sup>
353,10	0,2483	0,152	2,436	41,6	42,5	37	34,9	62	63,1	140,6	140,6 <sup>‡</sup>
353,10	0,2483	0,152	3,564	63,3	64,1	37	34,2	59	61,1	159,0	159,5 <sup>‡</sup>
353,10	0,2483	0,152	4,798	87,8	89,3	37	33,4	56	59,1	180,9	181,8 <sup>‡</sup>
353,05	0,2484	0,152	5,982	114,4	114,7	36	32,6	53	57,1	203,7	204,4 <sup>‡</sup>
393,15	0,0482	0,998	0	0	0,0	173	181,0	93	79,1	265,9	260,1
393,25	0,0482	0,999	1,67	50,6	97,9	204	176,2	97	74,9	351,4	348,9
393,30	0,0483	0,998	3,16	149,2	188,4	196	171,6	88	71,4	432,5	431,4
393,35	0,0483	0,998	4,734	254,4	283,9	184	167,3	79	67,4	517,5	518,6 <sup>‡</sup>
393,20	0,0484	0,998	6,665	363,3	382,2	175	163,1	69	60,8	607,0	606,0 <sup>‡</sup>
393,25	0,2485	0,151	0	0	0,0	139	154,8	260	239,5	398,4	394,4
393,30	0,2484	0,151	1,558	27,2	78,9	154	151,2	288	231,4	468,5	461,4
393,35	0,2486	0,151	3,076	106,7	160,4	161	148,1	270	222,1	537,5	530,6 <sup>‡</sup>
393,30	0,2487	0,151	4,849	208,6	260,8	167	143,8	247	211,7	622,5	616,3 <sup>‡</sup>
393,30	0,2488	0,151	5,837	274,3	319,3	160	141,4	241	206,6	676,1	667,3 <sup>‡</sup>

**B.6.  $H_2O + CH_3OH + CO_2 + NH_3$**

**Tabelle B.9.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ ) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen. ( $^\ddagger$ ) Ausfall von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ (mol / kg)	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol / kg)	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,exp}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
313,10	0,0496	0	6,031	24	24,5	0	0,0	7	6,2	2	2,6	34	33,3
313,10	0,0496	0,614	6,034	21	20,5	1	0,1	7	6,2	2	2,8	30	29,6
313,10	0,0496	1,418	6,038	15	15,2	1	0,6	7	6,2	3	3,1	25	25,1
313,10	0,0496	2,236	6,043	9	10,1	2	2,2	7	6,1	4	3,5	21	21,9
313,10	0,0496	3,002	6,047	5	6,1	7	7,6	7	6,1	4	3,6	22	23,5
313,10	0,0496	4,076	6,050	1	2,6	47	42,6	7	6,0	4	3,7	58	54,8
313,10	0,0496	4,638	6,050	0	1,7	95	75,4	7	6,0	3	3,6	106	86,7 $^\ddagger$
313,10	0,0496	5,140	6,050	0	1,1	144	117,5	7	6,1	3	3,5	154	128,2 $^\ddagger$
313,15	0,0496	5,833	6,050	0	0,3	477	416,0	7	6,4	3	3,5	487	426,3 $^\ddagger$
313,10	0,0496	5,929	6,050	0	0,2	631	577,9	7	6,5	3	3,6	641	588,3 $^\ddagger$
313,10	0,0496	5,963	6,050	0	0,2	692	659,8	7	6,6	3	3,6	703	670,2 $^\ddagger$
313,15	0,0490	0	12,030	57	58,1	0	0,0	7	5,5	2	2,2	66	65,8
313,15	0,0490	1,920	12,040	43	42,7	1	0,2	5	5,4	2	3,0	52	51,3
313,15	0,0490	4,032	12,054	25	24,6	1	1,4	6	5,4	3	4,0	35	35,5
313,10	0,0490	5,530	12,063	12	13,5	7	6,4	6	5,3	4	4,7	29	29,8
313,10	0,0490	6,870	12,070	4	8,0	20	17,8	6	5,3	4	4,8	35	36,0 $^\ddagger$
313,10	0,0490	7,581	12,070	3	6,9	23	20,3	6	5,4	4	4,6	37	37,2 $^\ddagger$
313,10	0,0490	8,970	12,072	1	4,7	34	28,8	7	5,7	4	4,3	46	43,4 $^\ddagger$
313,10	0,0490	10,394	12,072	0	2,4	73	53,6	6	5,9	4	4,0	84	65,9 $^\ddagger$
313,10	0,0490	10,839	12,072	0	1,7	145	73,4	6	6,0	4	3,9	164	85,0 $^\ddagger$
313,10	0,0490	11,279	12,072	0	1,1	364	114,4	6	6,1	4	3,8	376	125,4 $^\ddagger$
313,15	0,0490	11,379	12,072	0	1,0	589	131,4	6	6,1	4	3,8	600	142,3 $^\ddagger$
313,10	0,0490	11,454	12,072	0	0,9	626	146,2	7	6,2	4	3,8	638	157,0 $^\ddagger$
313,05	0,2483	0	6,056	29	29,2	0	0,0	6	5,0	10	10,3	45	44,5
313,10	0,2483	0,640	6,060	24	23,9	0	0,2	6	4,9	11	10,7	41	39,8
313,15	0,2482	1,665	6,067	15	16,1	2	1,6	6	4,9	12	11,2	35	33,9
313,10	0,2482	2,453	6,073	9	11,2	6	5,0	6	4,8	13	11,4	33	32,4
313,20	0,2482	3,421	6,077	4	6,7	24	17,0	5	4,8	13	11,5	46	40,1
313,10	0,2482	4,041	6,078	2	4,6	37	35,1	5	4,8	13	11,4	57	55,8 $^\ddagger$
313,10	0,2482	4,808	6,080	1	2,8	56	55,6	5	4,8	13	11,6	75	74,9 $^\ddagger$

B. Tabellarischer Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten

**Tabelle B.9.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{CO}_2$  +  $\text{NH}_3$ ) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen. ( $^\ddagger$ ) Ausfall von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\tilde{m}_{\text{CO}_2}$ (mol / kg)	$\tilde{m}_{\text{NH}_3}$ (mol / kg)	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,exp}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
313,15	0,2482	5,357	6,080	0	1,6	95	95,8	5	4,9	13	11,9	113	114,3 $^\ddagger$
313,10	0,2482	5,957	6,080	0	0,5	344	351,0	5	5,1	12	12,5	362	369,1 $^\ddagger$
313,10	0,2482	6,093	6,080	0	0,3	556	594,6	5	5,2	12	13,0	574	613,1 $^\ddagger$
313,10	0,2482	6,146	6,080	0	0,2	683	734,1	4	5,3	12	13,3	700	752,9 $^\ddagger$
313,15	0,2450	0	11,961	72	73,0	0	0,0	6	4,2	8	8,8	86	86,1
313,15	0,2450	3,162	11,989	37	37,0	1	1,2	6	4,2	11	10,0	54	52,6
313,10	0,2450	4,300	11,999	26	25,8	2	3,5	6	4,2	12	10,5	45	44,0
313,20	0,2450	5,990	12,010	11	15,5	12	11,9	5	4,2	14	11,0	43	42,6 $^\ddagger$
313,15	0,2450	6,888	12,011	10	13,6	14	13,4	6	4,2	14	11,3	43	42,5 $^\ddagger$
313,15	0,2450	7,592	12,013	8	11,9	16	15,1	6	4,3	14	11,7	44	42,9 $^\ddagger$
313,10	0,2450	8,461	12,014	7	9,7	19	18,2	6	4,3	14	12,1	45	44,2 $^\ddagger$
313,15	0,2450	9,655	12,016	4	6,5	27	26,7	6	4,4	14	12,7	52	50,3 $^\ddagger$
313,25	0,2450	10,325	12,019	1	4,7	87	37,0	6	4,5	14	13,1	108	59,2 $^\ddagger$
313,10	0,2450	10,660	12,019	0	3,7	323	44,9	6	4,5	14	13,1	344	66,3 $^\ddagger$
313,15	0,2449	10,733	12,019	0	3,5	592	47,6	5	4,6	14	13,2	613	68,9 $^\ddagger$
313,10	0,2449	10,810	12,019	0	3,3	607	50,2	5	4,6	14	13,2	627	71,3 $^\ddagger$
313,75	0,4984	0	6,050	38	38,7	0	0,0	6	3,6	16	17,9	60	60,3
313,00	0,4983	1,051	6,062	26	27,5	1	1,4	5	3,3	17	18,7	49	50,9
313,10	0,4983	2,019	6,073	14	19,3	5	5,0	4	3,1	22	19,8	45	47,3
313,05	0,4983	2,974	6,078	8	12,5	21	14,1	5	3,0	19	20,5	54	50,2
313,10	0,4983	3,984	6,080	6	7,8	26	32,6	5	3,0	20	21,3	56	64,6 $^\ddagger$
313,10	0,4983	4,901	6,083	2	4,7	47	53,5	4	3,0	20	22,1	73	83,3 $^\ddagger$
313,10	0,4983	5,496	6,085	0	2,6	114	98,3	3	3,0	20	22,8	138	126,7 $^\ddagger$
313,10	0,4983	5,836	6,085	0	1,4	285	181,5	3	3,1	19	23,3	308	209,3 $^\ddagger$
313,00	0,4983	6,068	6,085	0	0,8	497	328,6	3	3,1	19	23,9	520	356,4 $^\ddagger$
313,15	0,4983	6,199	6,085	0	0,5	650	474,4	3	3,2	19	24,6	673	502,7 $^\ddagger$
313,10	0,4966	0	11,916	95	96,6	0	0,0	5	2,8	14	14,6	114	114,1
313,10	0,4966	2,969	11,955	49	48,0	1	1,6	4	2,6	17	19,1	71	71,3
313,05	0,4966	4,249	11,969	33	31,0	4	4,1	4	2,6	19	20,2	59	57,9
313,05	0,4966	5,658	11,980	19	18,2	9	12,3	4	2,6	20	21,0	52	54,2

B.6.  $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$

**Tabelle B.9.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{CO}_2$  +  $\text{NH}_3$ ) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen. ( $^\ddagger$ ) Ausfall von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ (mol / kg)	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol / kg)	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,exp}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
313,10	0,4965	6,737	11,988	10	14,5	19	20,2	4	2,6	21	21,6	54	58,9 $^\ddagger$
313,10	0,4965	7,596	11,987	12	14,5	17	20,9	5	2,5	21	22,1	54	60,0 $^\ddagger$
313,10	0,4965	8,662	11,989	11	13,2	21	23,5	4	2,4	24	22,9	60	62,1 $^\ddagger$
313,15	0,7354	0	6,015	45	50,0	0	0,0	1	2,0	28	23,3	74	75,3
313,15	0,7354	1,973	6,042	14	22,4	10	10,4	4	1,8	30	25,7	58	60,3
313,15	0,7354	3,236	6,049	5	11,4	30	41,4	3	1,6	29	27,5	66	81,9 $^\ddagger$
313,10	0,7354	3,917	6,051	3	9,6	48	51,8	3	1,5	28	28,3	83	91,2 $^\ddagger$
313,10	0,7354	4,447	6,050	3	7,8	66	66,7	3	1,4	29	29,1	100	105,1 $^\ddagger$
313,10	0,7354	5,228	6,052	2	4,9	87	117,4	3	1,3	31	30,5	122	154,2 $^\ddagger$
313,10	0,7354	5,803	6,053	0	2,7	211	224,7	3	1,3	28	31,8	242	260,5 $^\ddagger$
313,10	0,7354	6,265	6,055	0	1,5	439	415,4	4	1,3	38	33,1	482	451,3 $^\ddagger$
313,05	0,7354	6,418	6,055	0	1,3	532	500,5	5	1,3	40	33,4	578	536,5 $^\ddagger$
313,05	0,7353	6,482	6,055	0	1,2	580	539,0	5	1,3	41	33,6	626	575,0 $^\ddagger$
353,05	0,0495	0	5,502	92	89,9	0	0,0	39	40,9	15	14,8	146	145,5
353,00	0,0494	0,575	5,512	78	75,8	2	2,6	40	40,4	16	16,3	135	135,1
353,05	0,0494	0,971	5,519	68	66,3	6	7,2	41	40,3	17	17,4	132	131,3
353,05	0,0494	1,452	5,527	57	55,0	14	17,7	41	40,1	18	18,6	130	131,4
353,05	0,0494	1,863	5,535	46	45,7	27	34,0	42	40,0	20	19,7	135	139,4
353,05	0,0494	2,422	5,546	32	34,2	65	78,0	44	39,9	22	21,0	162	173,0
353,05	0,0494	2,793	5,552	24	27,4	116	133,8	43	39,8	22	21,8	204	222,8
353,10	0,0493	3,107	5,557	17	22,4	201	211,8	43	39,9	23	22,5	285	296,6
353,10	0,0494	3,355	5,559	14	18,8	289	304,5	41	40,0	22	23,1	367	386,4
353,05	0,0494	3,606	5,561	11	15,7	415	438,1	41	40,1	22	23,6	488	517,5
353,10	0,0494	3,853	5,564	7	13,1	600	629,3	40	40,5	21	24,4	668	707,3
353,10	0,0494	0	10,998	201	200,0	0	0,0	37	36,8	12	13,1	250	249,9
353,10	0,0494	0,969	11,014	176	173,9	1	2,0	37	36,3	14	15,5	227	227,7
353,10	0,0493	1,867	11,031	151	148,7	5	6,6	37	35,9	15	18,0	208	209,2
353,10	0,0493	2,868	11,049	125	120,1	11	17,2	38	35,7	18	20,9	191	193,9
353,10	0,0493	3,821	11,068	98	93,5	27	38,5	40	35,4	20	23,8	184	191,3
353,10	0,0492	4,610	11,077	88	72,6	75	74,8	49	35,3	26	26,2	238	208,9

**Tabelle B.9.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{CO}_2$  +  $\text{NH}_3$ ) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen. ( $^\dagger$ ) Ausfall von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\tilde{m}_{\text{CO}_2}$ (mol / kg)	$\tilde{m}_{\text{NH}_3}$ (mol / kg)	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,exp}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
353,10	0,0492	5,378	11,095	62	54,3	148	146,6	48	35,2	27	28,4	285	264,6
353,10	0,0492	6,191	11,111	37	37,8	314	316,4	47	35,3	26	30,8	423	420,3
353,10	0,0492	6,592	11,117	28	31,2	457	471,3	45	35,4	25	32,1	556	570,0
353,05	0,0492	6,808	11,118	26	28,0	553	584,1	46	35,5	25	32,8	651	680,3
353,05	0,2478	0	5,799	108	108,8	0	0,0	34	33,1	54	56,3	197	198,1
353,05	0,2477	1,118	5,826	75	78,5	19	23,7	34	32,2	62	61,3	190	195,6
353,05	0,2476	1,980	5,845	52	57,0	71	79,0	33	31,8	66	64,6	222	232,4
353,05	0,2476	2,738	5,861	31	40,7	192	196,4	33	31,6	69	67,6	325	336,3
353,05	0,2476	3,084	5,867	23	34,4	298	293,2	32	31,6	70	69,1	425	428,2
353,10	0,2475	3,353	5,869	20	30,0	415	400,3	32	31,7	71	70,5	538	532,5
353,05	0,2475	3,578	5,872	17	26,6	544	514,6	31	31,8	70	71,5	664	644,4
353,15	0,2483	0	11,955	262	264,7	0	0,0	31	28,7	46	48,7	340	342,2
353,15	0,2482	1,798	12,000	203	204,3	9	13,1	30	27,8	56	54,3	297	299,5
353,10	0,2479	4,033	12,049	145	128,8	63	74,5	43	27,0	80	60,5	331	290,8
353,05	0,2479	4,944	12,075	110	100,7	127	145,9	41	26,7	83	63,3	362	336,6
353,10	0,2478	5,730	12,099	78	79,9	232	263,7	39	26,5	85	66,0	435	436,1
353,05	0,2478	6,254	12,112	59	67,8	349	388,9	38	26,3	85	67,6	531	550,6
353,05	0,2478	6,563	12,117	52	61,4	443	489,4	36	26,3	84	68,6	616	645,8
353,15	0,4912	0	6,058	140	138,2	0	0,0	27	24,5	85	89,9	251	252,5
353,15	0,4910	1,096	6,092	100	102,3	43	54,0	25	23,1	94	97,2	263	276,6
353,10	0,4910	2,110	6,120	67	73,4	156	169,5	25	22,4	99	103,7	347	368,9
353,15	0,4909	2,498	6,130	56	63,9	249	246,4	25	22,2	104	106,4	435	438,9
353,15	0,4909	2,785	6,136	48	57,4	333	321,0	26	22,2	104	108,4	512	508,9
353,15	0,4909	3,050	6,141	42	51,7	432	407,7	26	22,1	104	110,4	604	592,0
353,15	0,4909	3,232	6,146	37	48,2	519	479,0	25	22,1	105	111,9	686	661,2
353,10	0,4990	0	11,914	324	325,6	0	0,0	23	20,3	74	77,4	421	423,3
353,05	0,4989	2,157	11,989	229	226,7	27	37,9	21	18,5	87	89,9	364	373,0
353,10	0,4987	4,113	12,058	144	148,0	109	136,2	21	17,9	100	99,6	373	401,7
353,05	0,4987	4,727	12,078	121	126,6	170	197,5	22	17,8	106	101,9	419	443,8
353,05	0,4987	5,189	12,091	105	112,0	234	261,6	22	17,8	108	103,8	468	495,2

B.6.  $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$

**Tabelle B.9.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{CO}_2$  +  $\text{NH}_3$ ) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen. ( $^\dagger$ ) Ausfall von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ (mol / kg)	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol / kg)	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,exp}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
353,10	0,4987	5,652	12,101	93	98,7	330	348,4	27	17,8	112	105,9	562	570,8
353,05	0,4987	6,001	12,110	82	89,2	417	429,8	27	17,8	112	107,3	638	644,1
353,05	0,7501	0	5,937	172	168,2	0	0,0	16	13,8	117	120,8	305	302,7
353,10	0,7500	0,511	5,956	151	146,7	32	48,1	16	13,3	120	124,1	319	332,1
353,05	0,7500	0,833	5,967	138	133,3	62	84,1	15	13,1	122	125,9	338	356,5
353,05	0,7501	1,202	5,979	124	118,8	111	133,0	17	13,0	118	128,5	369	393,2
353,05	0,7500	1,650	5,997	104	102,3	181	209,1	15	12,9	127	131,7	427	456,0
353,10	0,7499	2,071	6,012	88	88,3	276	307,5	14	12,8	129	135,4	508	544,1
353,10	0,7499	2,278	6,017	82	81,8	333	368,6	14	12,8	130	137,3	559	600,5
353,10	0,7499	2,622	6,027	71	72,1	449	493,7	14	12,8	130	140,6	665	719,2
353,15	0,7509	0	11,711	393	390,2	0	0,0	13	11,2	100	102,1	506	503,5
353,15	0,7509	0,669	11,741	355	351,1	12	18,2	14	10,8	102	105,0	484	485,2
353,10	0,7508	1,354	11,772	318	312,0	28	36,4	13	10,7	105	107,9	464	466,9
353,15	0,7508	2,117	11,809	274	269,8	50	59,3	13	10,7	110	111,7	447	451,4
353,00	0,7508	3,062	11,848	228	216,5	97	97,7	12	10,7	112	116,0	449	440,9
353,05	0,7507	3,682	11,876	195	183,9	137	138,3	12	10,8	116	119,7	460	452,8
353,05	0,7507	4,324	11,908	160	151,9	201	202,9	12	10,9	122	123,8	494	489,5
353,00	0,7507	4,781	11,924	141	130,2	265	272,9	12	10,9	123	127,0	541	541,0
353,05	0,7507	5,151	11,938	125	114,4	332	355,5	11	11,0	125	130,3	594	611,2
353,10	0,7507	5,401	11,948	113	104,5	388	429,6	11	11,0	126	132,9	638	678,0
353,10	0,7506	5,584	11,952	109	97,4	434	495,5	11	10,9	127	134,9	681	738,7
353,10	0,9458	0	6,002	193	205,6	0	0,0	5	3,4	154	145,1	352	354,1
353,10	0,9458	0,435	6,020	174	182,9	44	58,5	5	3,3	157	147,3	380	392,0
353,10	0,9458	0,874	6,039	153	161,4	106	122,3	5	3,3	159	150,1	424	437,2
353,10	0,9458	1,208	6,050	140	145,6	162	175,4	5	3,2	160	152,6	467	476,8
353,10	0,9458	1,513	6,062	127	131,9	222	230,8	5	3,2	161	155,0	516	521,0
353,05	0,9458	1,725	6,070	118	122,7	272	274,4	5	3,2	161	156,5	555	556,8
353,15	0,9458	2,017	6,080	107	111,5	349	347,6	5	3,2	162	159,6	623	622,0
353,15	0,9457	2,229	6,087	99	103,7	412	408,3	5	3,3	163	161,6	679	676,8
353,20	0,9590	0	11,906	449	467,0	0	0,0	5	2,0	138	121,7	592	590,7

**Tabelle B.9.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{CO}_2$  +  $\text{NH}_3$ ) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen. ( $^\dagger$ ) Ausfall von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\tilde{m}_{\text{CO}_2}$ (mol / kg)	$\tilde{m}_{\text{NH}_3}$ (mol / kg)	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,exp}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
353,15	0,9590	0,771	11,941	404	400,0	26	28,2	5	2,0	140	125,0	577	555,2
353,20	0,9590	1,476	11,986	350	355,3	41	51,0	4	2,0	142	128,7	537	536,9
353,10	0,9589	2,073	12,027	302	318,4	54	65,8	4	1,9	146	131,8	505	517,8
353,00	0,9589	2,663	12,064	258	280,1	74	81,8	4	1,8	148	135,7	483	499,4
353,10	0,9589	3,292	12,104	213	239,1	107	109,0	4	1,7	154	141,4	479	491,2
353,10	0,9589	3,936	12,138	175	195,4	164	156,3	4	1,7	156	147,3	499	500,8
353,05	0,9589	4,446	12,166	144	162,1	233	221,7	4	1,7	160	152,0	541	537,6
353,10	0,9589	4,891	12,188	121	136,7	320	317,8	4	1,8	163	156,6	608	612,9
353,05	0,9589	5,079	12,195	113	126,6	364	372,4	4	1,8	163	158,1	644	658,9
353,15	0,9589	5,215	12,200	107	120,8	404	421,5	4	1,8	164	159,9	679	704,0
353,05	1	0	6,292	210	228,9	0	0,0	2	0,0	162	150,6	374	379,5
353,05	1	0,173	6,299	202	218,5	15	20,9	2	0,0	163	151,4	382	390,9
353,05	1	0,492	6,312	187	200,9	54	65,4	3	0,0	164	153,1	407	419,4
353,05	1	1,039	6,335	161	173,6	134	147,5	2	0,0	167	156,3	463	477,4
353,05	1	1,481	6,351	143	153,3	213	220,6	2	0,0	168	159,3	526	533,2
353,10	1	1,890	6,370	122	136,1	303	299,6	3	0,0	169	162,7	596	598,4
353,10	1	2,168	6,380	111	125,1	369	362,1	2	0,0	170	165,0	653	652,2
353,10	1	2,348	6,388	103	118,5	420	407,3	2	0,0	171	166,5	696	692,3
353,20	1	0	11,913	468	481,5	0	0,0	1	0,0	152	125,9	621	607,4
353,15	1	1,071	11,937	387	380,2	41	42,2	1	0,0	155	131,5	584	553,9
353,30	1	2,004	11,964	307	324,0	66	78,7	1	0,0	163	136,7	536	539,5
353,25	1	2,981	11,993	224	265,5	111	112,4	1	0,0	170	143,1	505	520,9
353,25	1	3,781	12,015	163	213,1	186	162,5	1	0,0	176	150,1	526	525,6
353,25	1	4,598	12,034	110	161,1	324	275,5	1	0,0	179	157,8	613	594,4
353,25	1	5,417	12,048	71	121,3	569	519,6	1	0,0	181	164,8	823	805,8
353,25	1	6,163	12,059	40	100,6	913	879,9	1	0,0	181	169,6	1140	1150,2
353,20	1	6,924	12,063	31	89,6	1369	1337,3	1	0,0	186	173,4	1594	1600,3
353,25	1	7,621	12,067	22	84,5	1878	1822,0	1	0,0	195	177,7	2106	2084,2
353,25	1	8,407	12,071	14	81,1	2529	2443,4	1	0,0	207	183,4	2767	2707,8
353,25	1	9,193	12,075	7	79,5	3230	3157,6	1	0,0	217	190,7	3476	3427,8

B.6.  $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$



**Tabelle B.9.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{CO}_2$  +  $\text{NH}_3$ ) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen. ( $^\dagger$ ) Ausfall von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ (mol / kg)	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol / kg)	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,exp}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
353,25	1	9,976	12,080	0	79,6	3986	3964,3	1	0,0	229	200,0	4241	4243,9
353,25	1	11,056	12,085	0	82,3	5068	5224,2	1	0,0	270	216,1	5370	5522,6
393,15	0,0490	0	6,146	268	294,2	0	0,0	212	172,7	51	52,6	531	519,5
393,25	0,0490	0,769	6,157	217	243,4	56	52,8	217	171,4	55	60,5	545	528,2
393,15	0,0490	1,533	6,169	165	194,1	191	204,3	244	170,4	57	68,6	658	637,4
393,20	0,0490	2,207	6,174	143	154,5	518	500,2	231	171,7	67	77,0	963	903,4
393,15	0,0489	2,807	6,180	115	123,1	1088	1026,1	232	174,7	73	85,9	1516	1409,8
393,15	0,0489	3,159	6,186	87	107,5	1705	1550,2	207	178,5	80	93,1	2096	1929,3
393,25	0,0489	3,384	6,186	87	98,8	2202	2032,3	224	182,9	81	99,3	2610	2413,3
393,20	0,0489	3,621	6,189	74	90,5	2920	2679,8	232	188,0	75	107,1	3321	3065,5
393,15	0,0489	3,792	6,192	62	85,3	3582	3272,4	224	193,0	84	114,3	3981	3664,9
393,20	0,0489	3,956	6,195	46	81,4	4659	3989,6	195	200,0	79	123,5	4989	4394,4
393,10	0,0491	0	11,847	561	604,3	0	0,0	253	156,9	45	47,1	861	808,4
393,15	0,0491	1,102	11,859	485	528,6	38	33,4	258	154,4	46	56,9	827	773,2
393,25	0,0491	2,061	11,868	438	461,4	105	103,6	271	153,2	49	66,7	862	784,9
393,20	0,0491	3,081	11,877	382	387,7	240	243,3	258	151,8	52	78,6	934	861,3
393,20	0,0490	4,110	11,885	336	315,7	487	514,0	227	151,8	61	92,6	1113	1074,1
393,30	0,0490	4,971	11,900	257	260,6	954	938,9	208	154,0	77	106,8	1505	1460,2
393,20	0,0489	5,718	11,918	161	216,2	1718	1561,6	165	157,3	91	121,3	2150	2056,3
393,30	0,0489	6,314	11,917	169	185,1	2589	2401,2	198	164,1	85	138,3	3069	2888,7
393,20	0,0490	6,695	11,916	162	166,3	3535	3165,7	186	169,9	77	153,1	3998	3655,0
393,25	0,0490	7,012	11,925	118	153,3	4724	4036,8	196	177,9	68	170,9	5136	4538,9
393,15	0,2462	0	5,938	276	318,8	0	0,0	182	142,6	211	199,9	670	661,3
393,20	0,2462	0,718	5,952	222	269,1	140	166,0	210	140,4	214	216,3	788	791,8
393,15	0,2460	1,352	5,958	201	229,1	440	458,3	182	140,2	240	231,2	1065	1058,8
393,15	0,2459	1,990	5,968	166	193,3	944	945,4	178	142,0	261	250,0	1558	1530,8
393,15	0,2458	2,525	5,976	135	166,9	1669	1597,9	177	145,5	275	271,6	2273	2181,9
393,20	0,2458	2,955	5,983	109	148,9	2549	2383,6	172	150,7	282	297,1	3134	2980,3
393,15	0,2456	3,251	5,988	96	138,1	3336	3101,8	175	155,3	304	320,1	3938	3715,4
393,25	0,2456	3,477	5,991	89	131,7	3954	3805,3	180	161,0	316	345,1	4579	4443,1

**Tabelle B.9.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{CO}_2$  +  $\text{NH}_3$ ) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen. ( $^\dagger$ ) Ausfall von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\tilde{m}_{\text{CO}_2}$ (mol / kg)	$\tilde{m}_{\text{NH}_3}$ (mol / kg)	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,exp}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
393,10	0,2455	3,644	5,993	82	126,7	4573	4373,2	183	164,5	336	364,2	5218	5028,6
393,15	0,2502	0	11,708	553	690,5	0	0,0	197	127,3	225	178,8	976	996,6
393,10	0,2501	0,979	11,719	486	608,3	82	91,9	184	123,6	242	194,4	995	1018,2
393,20	0,2499	1,905	11,730	432	540,2	201	256,0	164	122,5	277	207,7	1077	1126,4
393,15	0,2499	2,818	11,738	394	476,4	376	499,6	159	121,8	292	219,6	1225	1317,3
393,15	0,2497	3,716	11,762	281	418,6	743	855,1	150	122,3	323	232,6	1501	1628,6
393,25	0,2498	4,579	11,764	264	363,9	1273	1399,1	152	124,7	298	251,2	1997	2139,0
393,10	0,2498	5,165	11,773	223	325,6	1872	1953,3	156	126,5	307	268,5	2565	2673,9
393,15	0,2497	5,630	11,779	195	298,1	2568	2615,2	159	130,0	319	291,0	3249	3334,4
393,10	0,2496	5,933	11,784	181	280,8	3156	3185,3	160	132,9	340	310,4	3844	3909,4
393,10	0,2495	6,187	11,797	133	268,4	3713	3781,0	167	136,2	368	331,9	4387	4517,4
393,15	0,2495	6,427	11,792	153	257,8	4418	4508,7	164	140,8	367	360,0	5109	5267,4
393,10	0,4943	0	6,075	278	380,7	0	0,0	154	106,5	368	317,6	808	804,8
393,05	0,4941	0,648	6,081	259	334,8	280	335,5	137	104,8	401	338,5	1079	1113,6
393,20	0,4938	1,287	6,088	241	297,0	705	809,0	127	105,9	460	364,4	1540	1576,4
393,10	0,4939	1,801	6,102	191	268,7	1324	1297,5	133	106,9	436	387,2	2087	2060,3
393,10	0,4938	2,233	6,109	171	247,8	1902	1824,6	135	108,8	456	412,0	2668	2593,2
393,15	0,4937	2,665	6,112	162	229,7	2523	2496,8	127	111,9	469	444,2	3294	3282,7
393,05	0,4937	3,019	6,121	138	216,5	3132	3158,5	145	114,7	492	475,3	3915	3964,9
393,20	0,4936	3,314	6,124	132	208,9	3748	3852,3	154	118,9	518	512,4	4558	4692,5
393,10	0,4935	3,564	6,133	102	202,2	4309	4491,0	144	122,0	520	545,6	5080	5360,8
392,80	0,4983	0	11,643	601	807,0	0	0,0	149	92,5	424	277,9	1174	1177,4
392,95	0,4982	0,964	11,661	511	713,0	237	202,1	131	89,7	423	299,6	1303	1304,4
393,30	0,4981	2,009	11,680	430	623,5	544	510,0	121	89,4	426	325,9	1519	1548,8
393,35	0,4981	2,927	11,694	371	545,5	949	870,3	114	89,2	439	350,8	1876	1855,7
393,25	0,4981	3,758	11,712	295	476,4	1317	1316,2	108	89,5	429	377,1	2152	2259,2
393,30	0,4980	4,359	11,722	265	430,3	1824	1773,8	110	91,0	458	402,7	2660	2697,7
393,30	0,4978	4,952	11,730	244	387,0	2493	2387,7	113	93,4	493	434,3	3348	3302,5
393,25	0,4978	5,415	11,743	198	355,6	3199	3015,9	115	96,2	501	465,7	4015	3933,4
393,30	0,4976	5,752	11,749	191	334,8	3803	3597,5	116	99,4	544	496,7	4657	4528,4

B.6.  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{CO}_2$  +  $\text{NH}_3$

**Tabelle B.9.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{CO}_2$  +  $\text{NH}_3$ ) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen. ( $^\dagger$ ) Ausfall von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ (mol / kg)	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol / kg)	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,exp}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
393,30	0,4976	6,018	11,751	194	318,9	4250	4136,1	124	102,5	562	526,2	5135	5083,6
393,25	0,7498	0	5,737	409	422,4	0	0,0	56	62,8	459	432,4	925	917,6
393,15	0,7497	0,687	5,741	406	388,1	448	595,9	65	63,3	527	460,6	1449	1507,8
393,20	0,7496	1,177	5,742	409	364,1	855	1061,1	70	64,3	584	485,4	1921	1975,0
393,05	0,7495	1,642	5,761	354	341,4	1371	1528,0	75	65,2	622	508,2	2426	2442,8
392,20	0,7494	2,151	5,755	380	310,2	1919	2062,3	77	64,9	675	525,8	3054	2963,1
392,75	0,7493	2,445	5,766	351	305,3	2480	2476,3	76	67,4	704	555,9	3603	3404,9
393,00	0,7493	2,668	5,774	329	300,8	2868	2805,0	79	69,1	729	577,8	4008	3752,7
393,00	0,7492	2,988	5,775	331	291,3	3320	3290,1	80	70,9	762	605,7	4497	4258,0
393,05	0,7491	3,302	5,779	323	284,4	3804	3813,7	82	73,1	795	637,5	5009	4808,7
393,00	0,7471	0	11,985	961	985,4	0	0,0	53	53,3	411	364,3	1425	1403,0
393,10	0,7470	0,789	11,983	959	903,1	200	264,7	50	52,2	453	381,9	1663	1601,9
393,20	0,7470	1,201	11,994	909	864,8	359	406,0	53	52,0	467	391,8	1788	1714,6
393,25	0,7469	2,066	11,998	889	788,1	677	745,9	49	51,7	508	411,8	2125	1997,4
393,20	0,7468	2,835	12,016	822	728,6	1044	1123,8	49	51,4	550	430,6	2467	2334,4
393,15	0,7467	3,642	12,049	704	675,2	1559	1628,1	54	51,3	586	454,4	2907	2809,1
393,05	0,7466	4,437	12,064	660	625,1	2187	2252,4	51	51,6	636	484,1	3536	3413,2
393,15	0,7465	4,971	12,081	605	594,6	2738	2745,9	50	52,5	673	511,8	4070	3904,8
393,10	0,7466	5,495	12,114	493	557,2	3059	3204,3	73	53,5	691	540,4	4325	4355,3
393,00	0,7465	6,055	12,125	472	496,9	3781	3617,7	71	55,3	746	577,8	5073	4747,8
393,10	0,9464	0	5,786	492	486,0	0	0,0	14	15,4	548	524,8	1054	1026,2
393,10	0,9463	0,711	5,790	495	467,9	490	649,0	14	16,0	662	557,4	1664	1690,3
393,10	0,9463	1,398	5,785	522	447,2	1079	1321,0	16	16,7	706	593,7	2329	2378,6
393,15	0,9463	2,079	5,792	501	423,2	1775	1976,5	15	17,3	718	633,7	3024	3050,7
393,15	0,9463	2,739	5,793	504	398,9	2458	2617,5	15	18,0	749	674,9	3732	3709,3
393,15	0,9463	3,404	5,800	487	378,2	3122	3289,2	17	18,9	799	719,7	4434	4406,0
393,10	0,9463	4,078	5,804	475	361,0	3897	4000,5	17	20,0	800	767,8	5198	5149,4
393,00	0,9526	0	11,626	1013	1080,5	0	0,0	10	11,5	527	447,1	1556	1539,0
393,15	0,9526	0,896	11,640	968	1008,0	366	429,4	10	11,3	586	469,0	1932	1917,8
393,15	0,9526	1,745	11,645	936	938,3	805	815,9	10	11,0	578	489,7	2334	2254,9

B. Tabellarischer Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten

**Tabelle B.9.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{CO}_2$  +  $\text{NH}_3$ ) von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen. ( $^\dagger$ ) Ausfall von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ (mol / kg)	$\bar{m}_{\text{NH}_3}$ (mol / kg)	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,exp}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
393,20	0,9526	2,620	11,670	854	886,4	1182	1272,3	12	10,8	602	512,0	2658	2681,5
393,15	0,9526	3,460	11,680	831	846,3	1664	1782,1	13	10,7	653	533,7	3168	3172,9
393,05	0,9526	4,235	11,706	748	815,0	2186	2300,2	15	10,7	678	555,0	3630	3680,9
393,10	0,9526	5,069	11,751	604	780,1	2623	2885,9	21	10,6	675	585,8	3933	4262,4
393,10	0,9526	5,840	11,756	598	694,0	3355	3347,9	21	10,4	714	630,7	4698	4683,1
393,05	1	0	5,748	514	500,2	0	0,0	1	0,0	546	553,1	1062	1053,3
393,10	1	0,800	5,743	539	484,0	563	706,5	1	0,0	633	591,1	1743	1781,6
393,20	1	1,526	5,767	475	473,7	1412	1403,1	1	0,0	593	630,4	2492	2507,2
393,35	1	2,240	5,771	459	457,9	2218	2084,9	1	0,0	545	673,7	3238	3216,5
392,90	1	0	12,116	837	1162,2	0	0,0	1	0,0	794	459,3	1636	1621,5
392,85	1	0,866	12,033	1032	1082,8	339	422,0	0	0,0	673	477,7	2049	1982,5
392,90	1	1,749	12,037	1008	1014,4	624	833,7	2	0,0	681	498,7	2322	2346,8
392,80	1	2,558	12,048	954	962,5	1161	1237,8	2	0,0	644	515,5	2767	2715,8
392,80	1	3,370	12,057	910	927,8	1722	1714,5	3	0,0	616	534,9	3258	3177,2
392,90	1	3,965	12,088	827	916,1	2041	2116,6	5	0,0	666	551,3	3548	3584,0
392,90	1	4,748	12,095	816	899,9	2579	2696,7	5	0,0	708	573,6	4118	4170,2
392,90	1	5,511	12,119	753	887,2	3210	3307,1	5	0,0	746	598,3	4724	4792,6
392,95	1	6,251	12,141	682	854,2	3870	3879,8	9	0,0	737	630,6	5314	5364,6

B.6.  $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$

**B.7.  $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 +$   
 $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$**

**Tabelle B.10.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ ) + NaCl von Schäfer [3] mit Vorhersageergebnissen. ( $^\ddagger$ ) Ausfall von  $\text{NaHCO}_3$ .

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\tilde{m}_{\text{NaCl}}$ (mol / kg)	$\tilde{m}_{\text{CO}_2}$ (mol / kg)	$\tilde{m}_{\text{NH}_3}$ (mol / kg)	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,exp}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
353,15	0,5002	0,7327	0	6,030	139	140,2	0	0,0	25	22,0	89	93,6	253	255,9
353,10	0,5002	0,7328	0,502	6,045	121	121,8	8	8,2	25	21,5	92	96,7	245	248,3
353,15	0,5002	0,7329	0,991	6,061	103	105,5	27	28,6	25	21,2	96	99,7	250	255,1
353,15	0,5001	0,7329	1,485	6,075	86	90,1	60	62,7	25	21,0	99	102,4	270	276,2 $^\ddagger$
353,10	0,5001	0,7330	1,986	6,089	70	76,6	116	114,1	24	20,8	102	104,9	312	316,4 $^\ddagger$
353,10	0,5000	0,7331	2,552	6,106	52	62,7	226	207,8	23	20,7	104	108,0	405	399,2 $^\ddagger$
353,10	0,5000	0,7331	2,892	6,112	44	55,0	326	291,2	23	20,7	104	110,1	498	477,1 $^\ddagger$
353,10	0,5000	0,7331	3,130	6,117	39	50,1	417	366,1	23	20,7	105	111,7	583	548,6 $^\ddagger$
353,10	0,5000	0,7331	3,284	6,121	34	47,1	491	423,4	22	20,7	105	112,9	652	604,0 $^\ddagger$
353,05	0,2462	2,0040	0	5,939	116	118,0	0	0,0	32	28,1	59	63,0	206	209,1
353,15	0,2462	2,0042	0,629	5,956	95	99,5	3	3,7	31	28,0	63	64,2	193	195,4
353,05	0,2461	2,0044	1,172	5,969	80	83,2	12	14,5	31	27,7	66	65,2	188	190,6
353,15	0,2461	2,0046	1,713	5,983	63	70,5	31	30,8	31	28,0	69	66,8	194	196,1 $^\ddagger$
353,15	0,2460	2,0048	2,304	5,999	45	57,9	75	60,6	31	28,3	73	68,2	225	214,9 $^\ddagger$
353,10	0,2460	2,0049	3,038	6,011	30	42,8	203	140,6	31	28,5	75	70,0	340	281,9 $^\ddagger$
353,10	0,2460	2,0050	3,536	6,017	22	33,6	343	251,9	31	28,7	75	71,6	471	385,8 $^\ddagger$
353,10	0,2460	2,0049	3,941	6,023	15	27,0	549	407,1	30	29,0	73	73,4	667	536,4 $^\ddagger$
353,10	0,7467	0,2548	0	5,869	170	166,0	0	0,0	16	13,4	115	120,7	301	300,1
353,10	0,7467	0,2549	0,539	5,890	147	142,3	26	33,1	16	13,0	119	124,0	308	312,5
353,10	0,7466	0,2549	0,992	5,907	128	123,7	70	79,2	15	12,9	122	126,9	335	342,7
353,05	0,7466	0,2549	1,370	5,919	115	108,9	120	129,4	15	12,8	124	129,2	373	380,3
353,10	0,7466	0,2550	1,931	5,940	92	89,2	225	236,3	16	12,7	126	133,7	458	471,9
353,10	0,7466	0,2550	2,176	5,946	84	81,2	286	300,2	15	12,7	127	135,8	513	529,9
353,10	0,7466	0,2550	2,468	5,954	75	72,6	374	394,7	15	12,6	129	138,6	593	618,5
353,10	0,7466	0,2550	2,727	5,962	66	65,7	472	499,0	14	12,6	129	141,3	682	718,5
392,65	0,2467	2,0216	0	6,394	330	361,6	0	0,0	132	118,7	231	219,8	693	700,1
392,90	0,2466	2,0225	0,888	6,416	261	295,0	63	89,9	156	118,9	255	228,6	732	732,5
392,95	0,2463	2,0237	1,771	6,428	232	231,0	308	397,7	149	119,9	315	241,4	1009	990,0
393,05	0,2459	2,0259	2,577	6,443	198	178,9	791	1049,6	165	123,4	404	262,0	1567	1614,0 $^\ddagger$
393,00	0,2458	2,0264	3,165	6,455	161	152,8	1600	1737,2	175	128,2	411	283,3	2364	2301,5 $^\ddagger$
393,00	0,2455	2,0271	3,642	6,467	125	134,9	2749	2616,6	133	134,4	449	310,8	3485	3196,7 $^\ddagger$
393,05	0,2452	2,0293	4,096	6,485	88	121,9	4020	3847,1	185	143,5	508	352,4	4818	4464,8 $^\ddagger$
393,05	0,2451	2,0297	4,256	6,501	43	118,5	4781	4378,5	188	147,4	508	371,6	5527	5015,9 $^\ddagger$
393,20	0,2452	0,9976	0	6,267	319	348,1	0	0,0	141	131,6	223	213,0	683	692,7
393,10	0,2451	0,9979	0,763	6,281	269	289,7	70	95,4	149	129,8	242	223,3	729	738,2
393,15	0,2449	0,9984	1,510	6,290	241	238,7	290	360,9	157	130,2	288	237,0	978	966,8
393,00	0,2447	0,9989	2,198	6,305	195	195,3	708	822,2	168	131,5	329	252,7	1404	1401,6
393,00	0,2445	0,9993	2,812	6,319	151	162,0	1412	1565,8	172	135,5	366	275,9	2107	2139,1

B.7.  $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$

**Tabelle B.10.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{CH}_3\text{OH}$  +  $\text{CO}_2$  +  $\text{NH}_3$  +  $\text{NaCl}$ ) von Schäfer [3] mit Vorhersageergebnissen. ( $^\dagger$ ) Ausfall von  $\text{NaHCO}_3$ .

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\tilde{m}_{\text{NaCl}}$ (mol / kg)	$\tilde{m}_{\text{CO}_2}$ (mol / kg)	$\tilde{m}_{\text{NH}_3}$ (mol / kg)	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,exp}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
393,15	0,2443	1,0000	3,333	6,330	123	139,4	2306	2648,1	200	142,9	408	310,5	3046	3240,9
392,90	0,2440	1,0006	3,761	6,343	87	124,0	3507	3952,4	202	150,6	452	352,0	4263	4578,9
393,10	0,2438	1,0012	4,091	6,354	63	117,4	4806	5420,4	210	162,5	492	409,5	5581	6109,9
393,25	0,4982	1,0052	0	6,065	350	389,1	0	0,0	92	94,4	369	332,8	811	816,3
393,55	0,4977	1,0067	1,858	6,110	232	247,3	853	863,7	103	97,4	482	389,8	1674	1598,1
393,50	0,4976	1,0073	2,508	6,124	199	211,1	1538	1597,4	115	100,5	521	423,2	2383	2332,2
393,50	0,4974	1,0081	3,091	6,141	160	185,5	2360	2590,3	135	105,4	572	468,7	3242	3349,9
393,55	0,4973	1,0090	3,633	6,167	99	168,9	3275	3913,8	168	112,6	620	534,6	4185	4729,9
393,50	0,4968	1,0112	4,139	6,179	99	160,0	4190	5549,2	218	122,0	748	627,0	5281	6458,2 $^\dagger$
393,25	0,7353	0,3558	0	6,730	452	504,1	0	0,0	55	60,6	472	415,6	981	980,3
393,25	0,7352	0,3560	0,704	6,744	416	440,7	299	298,2	61	60,6	525	436,5	1303	1236,0
393,30	0,7351	0,3563	1,476	6,754	394	387,4	844	810,5	63	62,0	573	466,0	1881	1726,0
393,25	0,7350	0,3565	2,117	6,761	381	348,8	1402	1360,5	69	63,6	615	495,1	2478	2267,9
393,30	0,7349	0,3568	2,743	6,773	353	318,0	2031	2053,6	81	66,0	667	532,9	3147	2970,6
393,25	0,7348	0,3573	3,412	6,783	346	290,9	2708	3012,1	105	69,4	768	585,2	3947	3957,6
393,30	0,7347	0,3578	4,074	6,811	290	274,1	3380	4243,6	129	74,3	862	658,8	4687	5250,8
393,25	0,7345	0,3582	4,592	6,829	253	266,4	4142	5422,1	126	79,4	930	734,8	5479	6502,7

**Tabelle B.11.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) von Schäfer [3] mit Vorhersageergebnissen. ( $^\ddagger$ ) Ausfall von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$T$ (K)	$\tilde{x}_M$	$\tilde{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ (mol / kg)	$\tilde{m}_{\text{CO}_2}$ (mol / kg)	$\tilde{m}_{\text{NH}_3}$ (mol / kg)	$p_{\text{NH}_3,exp}$ (kPa)	$p_{\text{NH}_3,cal}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,exp}$ (kPa)	$p_{\text{CO}_2,cal}$ (kPa)	$p_{W,exp}$ (kPa)	$p_{W,cal}$ (kPa)	$p_{M,exp}$ (kPa)	$p_{M,cal}$ (kPa)	$p_{exp}$ (kPa)	$p_{cal}$ (kPa)
353,10	0,0494	0,8772	0	5,934	120	120,2	0	0,0	41	38,3	17	17,9	177	176,4 $^\ddagger$
353,10	0,0494	0,8773	0,784	5,951	97	100,3	1	1,4	41	37,8	19	20,7	158	160,2
353,05	0,0493	0,8773	1,452	5,967	76	78,3	5	6,5	41	37,6	21	22,8	142	145,3
353,10	0,0493	0,8774	2,259	5,986	50	53,2	21	26,6	42	37,6	23	25,6	136	142,9
353,10	0,0493	0,8774	3,293	6,008	22	26,9	121	146,7	42	37,5	25	28,5	210	239,6
353,10	0,0493	0,8774	3,733	6,012	16	19,2	250	304,0	42	37,6	25	29,6	333	390,3
353,10	0,0493	0,8775	4,087	6,015	11	14,4	446	540,2	42	37,9	26	30,6	524	623,2
353,10	0,0493	0,8775	4,287	6,018	7	12,3	619	742,4	41	38,2	25	31,4	693	824,3
353,05	0,2484	0,1516	0	5,982	114	114,7	0	0,0	36	32,6	53	57,1	204	204,4 $^\ddagger$
353,10	0,2483	0,1516	0,800	6,000	91	93,5	7	9,0	36	31,7	59	61,4	193	195,7
353,10	0,2483	0,1516	1,358	6,011	76	77,8	21	25,7	36	31,5	62	63,6	195	198,7
353,10	0,2482	0,1516	1,921	6,023	59	62,9	49	57,8	36	31,3	65	65,8	210	217,7
353,10	0,2482	0,1517	2,401	6,034	45	51,3	96	107,1	36	31,1	69	67,6	245	257,1
353,10	0,2481	0,1517	2,901	6,042	35	40,5	181	197,4	36	31,0	70	69,5	322	338,5
353,10	0,2481	0,1517	3,557	6,051	23	29,0	414	427,1	35	31,1	72	72,5	544	559,6
353,20	0,2481	0,1517	3,779	6,055	17	25,9	559	553,8	34	31,4	71	74,0	681	685,1
393,20	0,0484	0,9979	0	6,665	363	382,2	0	0,0	175	163,1	69	60,8	607	606,0 $^\ddagger$
393,15	0,0483	0,9980	0,613	6,673	327	356,1	9	9,4	173	159,2	79	69,4	588	594,1
393,20	0,0483	0,9981	1,220	6,688	271	301,9	38	43,4	178	159,1	86	76,2	574	580,5
393,20	0,0483	0,9983	1,818	6,706	209	249,2	104	119,1	192	158,9	93	83,2	599	610,4
393,20	0,0481	0,9986	2,432	6,717	175	197,0	296	285,9	200	159,6	121	90,5	794	733,0
393,20	0,0481	0,9987	3,059	6,737	101	149,1	660	664,2	198	161,8	127	99,6	1090	1074,7
393,30	0,0481	0,9987	3,524	6,744	75	118,8	1139	1256,9	193	166,4	131	109,3	1546	1651,4
393,25	0,0480	0,9988	3,929	6,753	44	97,2	1847	2195,5	195	173,2	136	121,7	2233	2587,7
393,25	0,0480	0,9990	4,271	6,765	8	84,0	2744	3547,5	203	184,5	143	140,2	3114	3956,1
393,20	0,0479	0,9992	4,540	6,768	0	76,9	3800	5221,9	217	199,7	151	165,2	4192	5663,7
393,30	0,0478	0,9997	4,791	6,772	0	74,6	4922	7621,3	268	225,6	168	209,3	5387	8130,8
393,30	0,2488	0,1507	0	5,837	274	319,3	0	0,0	160	141,4	241	206,6	676	667,3 $^\ddagger$
393,25	0,2486	0,1508	0,621	5,849	234	277,0	82	92,8	162	138,2	266	221,0	744	729,1
393,30	0,2484	0,1509	1,194	5,861	199	238,6	281	295,9	163	138,3	307	233,4	954	906,3
393,10	0,2483	0,1509	1,727	5,875	153	204,6	582	598,9	166	138,4	325	245,3	1230	1187,2
393,15	0,2482	0,1509	2,231	5,886	122	176,6	1026	1055,4	164	140,9	344	261,8	1663	1634,7
393,05	0,2481	0,1510	2,684	5,894	99	153,5	1602	1671,4	174	144,0	364	281,1	2249	2249,9
393,15	0,2479	0,1510	3,078	5,907	64	137,5	2340	2464,4	180	149,6	389	307,0	2988	3058,5
393,05	0,2477	0,1511	3,419	5,924	16	125,6	3213	3375,9	180	155,5	416	336,3	3845	3993,3
393,15	0,2475	0,1512	3,730	5,933	0	117,9	4133	4510,2	192	164,5	456	377,8	4808	5170,4
393,10	0,2471	0,1513	4,030	5,939	0	112,2	5140	5881,0	203	175,5	520	432,5	5893	6601,2

B.7.  $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$



## B.8. H<sub>2</sub>O + Aceton + NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Tabelle B.12.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Fest – Flüssig – (Flüssig –) Gleichgewicht im System (H<sub>2</sub>O + Aceton + NaCl) mit Korrelationsergebnissen.

$T = 293,15 \text{ K}$						
$\xi_{W,exp}$	$\xi_{A,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{A,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$
0,7109±0,0008	0,0476±0,0008	0,2415±0,0008		0,7120	0,0476	0,2405
0,6845±0,0009	0,0944±0,0009	0,2212±0,0009		0,6854	0,0945	0,2201
0,6612±0,0009	0,1351±0,0009	0,2037±0,0009		0,6612	0,1351	0,2037
0,6347±0,0009	0,1788±0,0009	0,1865±0,0009		0,6343	0,1788	0,1869
0,6096±0,0010	0,2168±0,0010	0,1736±0,0010		0,6105	0,2170	0,1726
0,6095±0,0050	0,2191±0,0041	0,1715±0,0009	UPh	0,6092	0,2191	0,1717
0,1475±0,0029	0,8475±0,0042	0,0051±0,0013	OPh	0,1886	0,8107	0,0007

$T = 313,15 \text{ K}$						
$\xi_{W,exp}$	$\xi_{A,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{A,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$
0,7147±0,0005	0,0355±0,0005	0,2499±0,0005		0,7152	0,0356	0,2492
0,6940±0,0005	0,0727±0,0005	0,2332±0,0005		0,6946	0,0728	0,2326
0,6770±0,0005	0,1025±0,0005	0,2205±0,0005		0,6770	0,1026	0,2204
0,6576±0,0005	0,1348±0,0005	0,2076±0,0005		0,6573	0,1348	0,2079
0,6465±0,0068	0,1572±0,0063	0,1963±0,0005	UPh	0,6437	0,1566	0,1997
0,1365±0,0050	0,8603±0,0057	0,0033±0,0007	OPh	0,1271	0,8727	0,0002

$T = 333,15 \text{ K}$						
$\xi_{W,exp}$	$\xi_{A,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{A,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$
0,7051±0,0007	0,0472±0,0007	0,2476±0,0007		0,7054	0,0471	0,2475
0,6787±0,0006	0,0936±0,0006	0,2277±0,0006		0,6787	0,0936	0,2277
0,6615±0,0062	0,1249±0,0055	0,2136±0,0007	UPh	0,6609	0,1228	0,2163
0,1427±0,0046	0,8548±0,0055	0,0025±0,0009	OPh	0,1094	0,8904	0,0001

**Tabelle B.13.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Fest – Flüssig – (Flüssig –) Gleichgewicht im System ( $H_2O + \text{Aceton} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) mit Korrelationsergebnissen.

$T = 313,15 \text{ K}$						
$\xi_{W,exp}$	$\xi_{A,exp}$	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4,exp}$		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{A,cal}$	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4,cal}$
0,6878±0,0005	0,0223±0,0005	0,2898±0,0005		0,6877	0,0224	0,2899
0,6875±0,0011	0,0297±0,0006	0,2828±0,0005	UPh	0,6901	0,0265	0,2833
0,4987±0,0445	0,4906±0,0450	0,0108±0,0005	OPh	0,5121	0,4867	0,0013
0,3716±0,0005	0,6270±0,0005	0,0014±0,0005		0,3721	0,6278	0,0001

$T = 333,15 \text{ K}$						
$\xi_{W,exp}$	$\xi_{A,exp}$	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4,exp}$		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{A,cal}$	$\xi_{\text{Na}_2\text{SO}_4,cal}$
0,6991±0,0005	0,0227±0,0005	0,2782±0,0005		0,6991	0,0228	0,2782
0,7046±0,0010	0,0367±0,0005	0,2587±0,0006	UPh	0,7082	0,0506	0,2412
0,4421±0,0031	0,5430±0,0025	0,0148±0,0006	OPh	0,4637	0,5353	0,0011
0,3716±0,0006	0,6269±0,0006	0,0015±0,0006		0,3721	0,6277	0,0002

**Tabelle B.14.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{NaCl}$ ) von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen bei vorgegebenem Druck, Lösungsmittelzusammensetzung und Salzkonzentration. ( $^\dagger$ ) bedeutet Flüssig – Flüssig – Gleichgewicht.

$p$ (MPa)	$\tilde{x}_A$	$\bar{m}_{\text{NaCl}}$ (mol / kg)	$T_{\text{exp}}$ (K)	$T_{\text{cal}}$ (K)	$p_{A,\text{exp}}$ (MPa)	$p_{A,\text{cal}}$ (MPa)
0,0226	0,0257	0	318,00	318,79	0,0128	0,0129
0,0226	0,0284	1,5200	317,60	312,93	0,0147	0,0160
0,0226	0,0235	3,1214	316,40	310,60	0,0156	0,0172
0,0226	0,0178	4,8232	313,00	309,62	0,0169	0,0179
0,0310	0,0782	0	312,55	314,16	0,0237	0,0237
0,0310	0,0655	1,4492	310,10	310,41	0,0257	0,0255
0,0310	0,0644	2,9337	306,70	306,08	0,0269	0,0270
0,0310	0,0742	3,7452	302,80	302,77	0,0278	0,0279
0,0415	0,1928	0	313,05	313,51	0,0349	0,0349
0,0415	0,2096	0,4454	311,50	310,81	0,0361	0,0361
0,0415	0,1748	0,9798	309,90	309,80	0,0365	0,0365
0,0415	0,1669	1,5705	308,80	308,05	0,0371	0,0372
0,0477	0,4602	0	312,65	312,91	0,0417	0,0418
0,0477	0,4569	0,0925	312,30	318,75 $^\dagger$	0,0416	0,0388 $^\dagger$
0,0477	0,4501	0,1793	312,15	318,81 $^\dagger$	0,0418	0,0388 $^\dagger$
0,0477	0,4589	0,2705	311,85	319,27 $^\dagger$	0,0422	0,0386 $^\dagger$
0,1256	0,0387	0	357,60	357,33	0,0684	0,0714
0,1256	0,0324	1,5202	355,05	354,01	0,0769	0,0812
0,1256	0,0305	3,1254	352,05	349,74	0,0840	0,0913
0,1256	0,0268	4,6356	348,15	347,26	0,0925	0,0971
0,1607	0,0865	0	356,10	355,56	0,1061	0,1119
0,1607	0,0758	1,4339	351,50	350,47	0,1183	0,1242
0,1607	0,0689	2,9412	347,30	346,35	0,1272	0,1325
0,1607	0,0604	3,9384	345,25	345,10	0,1289	0,1354
0,1876	0,2145	0	353,05	354,03	0,1413	0,1438
0,1876	0,2201	0,4523	352,35	352,58 $^\dagger$	0,1456	0,1477 $^\dagger$
0,1876	0,2106	0,7835	351,20	353,02 $^\dagger$	0,1492	0,1471 $^\dagger$
0,1876	0,1675	1,665	350,40	352,93 $^\dagger$	0,1514	0,1483 $^\dagger$
0,1949	0,4714	0	352,20	353,24	0,1541	0,1544
0,1949	0,4679	0,0733	351,90	358,01 $^\dagger$	0,1545	0,1424 $^\dagger$
0,1949	0,4645	0,1815	351,85	358,88 $^\dagger$	0,1551	0,1405 $^\dagger$
0,1949	0,4647	0,2472	351,70	359,39 $^\dagger$	0,1565	0,1394 $^\dagger$
0,4245	0,0356	0	398,00	399,83	0,1940	0,1861
0,4245	0,0333	1,5550	394,10	395,31	0,2306	0,2315

**Tabelle B.14.:** (Fortsetzung): Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System ( $H_2O + \text{Aceton} + \text{NaCl}$ ) von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen bei vorgegebenem Druck, Lösungsmittelzusammensetzung und Salzkonzentration. (†) bedeutet Flüssig – Flüssig – Gleichgewicht.

$p$ (MPa)	$\tilde{x}_A$	$\bar{m}_{\text{NaCl}}$ (mol / kg)	$T_{exp}$ (K)	$T_{cal}$ (K)	$p_{A,exp}$ (MPa)	$p_{A,cal}$ (MPa)
0,4245	0,0283	3,0727	391,25	393,22	0,2560	0,2562
0,4245	0,0256	4,6438	387,05	390,27	0,2904	0,2840
0,5120	0,0776	0	397,15	397,90	0,2868	0,2937
0,5120	0,0748	1,3185	391,60	391,94	0,3301	0,3451
0,5120	0,0630	2,7264	387,10	388,72	0,3599	0,3723
0,5120	0,0589	3,7248	384,90	386,38	0,3795	0,3900
0,5584	0,2182	0	392,80	394,23	0,3613	0,3725
0,5584	0,2137	0,4533	390,80	393,69 <sup>†</sup>	0,3765	0,3797 <sup>†</sup>
0,5584	0,2106	0,9136	389,50	394,68 <sup>†</sup>	0,3849	0,3749 <sup>†</sup>
0,5584	0,1427	1,9942	388,85	393,81 <sup>†</sup>	0,3908	0,3874 <sup>†</sup>
0,5754	0,4785	0	390,85	393,42	0,4005	0,4035
0,5754	0,4739	0,1044	390,20	400,36 <sup>†</sup>	0,4044	0,3436 <sup>†</sup>
0,5754	0,4857	0,1826	389,10	401,64 <sup>†</sup>	0,4064	0,3337 <sup>†</sup>
0,5754	0,4821	0,2568	388,60	402,15 <sup>†</sup>	0,4147	0,3300 <sup>†</sup>

**Tabelle B.15.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System ( $H_2O + \text{Aceton} + \text{NaCl}$ ) von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen bei vorgegebener Temperatur, Lösungsmittelzusammensetzung und Salzkonzentration. (†) bedeutet Flüssig – Flüssig – Gleichgewicht.

$T$ (K)	$\tilde{x}_A$	$\bar{m}_{\text{NaCl}}$ (mol / kg)	$y_{A,exp}$	$y_{A,cal}$	$p_{exp}$ (MPa)	$p_{cal}$ (MPa)
318,00	0,0257	0	0,566	0,573	0,0226	0,0218
317,60	0,0284	1,5200	0,651	0,698	0,0226	0,0281
316,40	0,0235	3,1214	0,692	0,750	0,0226	0,0295
313,00	0,0178	4,8232	0,748	0,785	0,0226	0,0264
312,55	0,0782	0	0,764	0,767	0,0310	0,0288
310,10	0,0655	1,4492	0,828	0,822	0,0310	0,0306
306,70	0,0644	2,9337	0,868	0,871	0,0310	0,0319
302,80	0,0742	3,7452	0,897	0,901	0,0310	0,0310
313,05	0,1928	0	0,842	0,841	0,0415	0,0407
311,50	0,2096	0,4454	0,870	0,869	0,0415	0,0428
309,90	0,1748	0,9798	0,879	0,881	0,0415	0,0417
308,80	0,1669	1,5705	0,894	0,896	0,0415	0,0429
312,65	0,4602	0	0,874	0,877	0,0477	0,0472

**Tabelle B.15.:** (Fortsetzung): Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{NaCl}$ ) von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen bei vorgegebener Temperatur, Lösungsmittelzusammensetzung und Salzkonzentration. ( $^\dagger$ ) bedeutet Flüssig – Flüssig – Gleichgewicht.

$T$ (K)	$\tilde{x}_A$	$\bar{m}_{\text{NaCl}}$ (mol / kg)	$y_{A,exp}$	$y_{A,cal}$	$p_{exp}$ (MPa)	$p_{cal}$ (MPa)
312,30	0,4569	0,0925	0,873	0,882 $^\dagger$	0,0477	0,0472 $^\dagger$
312,15	0,4501	0,1793	0,875	0,883 $^\dagger$	0,0477	0,0471 $^\dagger$
311,85	0,4589	0,2705	0,884	0,886 $^\dagger$	0,0477	0,0470 $^\dagger$
357,60	0,0387	0	0,544	0,568	0,1256	0,1267
355,05	0,0324	1,5202	0,612	0,644	0,1256	0,1301
352,05	0,0305	3,1254	0,668	0,722	0,1256	0,1357
348,15	0,0268	4,6356	0,736	0,772	0,1256	0,1294
356,10	0,0865	0	0,660	0,695	0,1607	0,1635
351,50	0,0758	1,4339	0,736	0,771	0,1607	0,1662
347,30	0,0689	2,9412	0,792	0,823	0,1607	0,1659
345,25	0,0604	3,9384	0,802	0,842	0,1607	0,1615
353,05	0,2145	0	0,753	0,769	0,1876	0,1819
352,35	0,2201	0,4523	0,776	0,794 $^\dagger$	0,1876	0,1893 $^\dagger$
351,20	0,2106	0,7835	0,795	0,802 $^\dagger$	0,1876	0,1847 $^\dagger$
350,40	0,1675	1,6650	0,807	0,814 $^\dagger$	0,1876	0,1835 $^\dagger$
352,20	0,4714	0	0,790	0,795	0,1949	0,1888
351,90	0,4679	0,0733	0,793	0,800 $^\dagger$	0,1949	0,1886 $^\dagger$
351,85	0,4645	0,1815	0,796	0,804 $^\dagger$	0,1949	0,1898 $^\dagger$
351,70	0,4647	0,2472	0,803	0,808 $^\dagger$	0,1949	0,1898 $^\dagger$
398,00	0,0356	0	0,457	0,444	0,4245	0,4050
394,10	0,0333	1,5550	0,543	0,549	0,4245	0,4118
391,25	0,0283	3,0727	0,603	0,609	0,4245	0,4041
387,05	0,0256	4,6438	0,684	0,677	0,4245	0,3918
397,15	0,0776	0	0,560	0,576	0,5120	0,5026
391,60	0,0748	1,3185	0,645	0,675	0,5120	0,5078
387,10	0,063	2,7264	0,703	0,731	0,5120	0,4921
384,90	0,0589	3,7248	0,741	0,765	0,5120	0,4936
392,80	0,2182	0	0,647	0,671	0,5584	0,5397
390,80	0,2137	0,4533	0,674	0,702 $^\dagger$	0,5584	0,5359 $^\dagger$
389,50	0,2106	0,9136	0,689	0,717 $^\dagger$	0,5584	0,5268 $^\dagger$
388,85	0,1427	1,9942	0,700	0,735 $^\dagger$	0,5584	0,5263 $^\dagger$
390,85	0,4785	0	0,696	0,707	0,5754	0,5408
390,20	0,4739	0,1044	0,703	0,718 $^\dagger$	0,5754	0,5369 $^\dagger$
389,10	0,4857	0,1826	0,706	0,728 $^\dagger$	0,5754	0,5267 $^\dagger$
388,60	0,4821	0,2568	0,721	0,733 $^\dagger$	0,5754	0,5223 $^\dagger$

**Tabelle B.16.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System ( $H_2O + \text{Aceton} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen bei vorgegebenem Druck, Lösungsmittelzusammensetzung und Salzkonzentration.

$p$ (MPa)	$\tilde{x}_A$	$\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ (mol / kg)	$T_{exp}$ K	$T_{cal}$ K	$p_{A,exp}$ (MPa)	$p_{A,cal}$ (MPa)
0,0226	0,0264	0	317,45	318,52	0,0127	0,0131
0,0226	0,0308	0,1381	315,60	315,35	0,0147	0,0146
0,0226	0,0244	0,2718	315,30	316,47	0,0142	0,0142
0,0226	0,0229	0,4115	314,00	315,72	0,0145	0,0145
0,0310	0,0782	0	311,75	314,16	0,0237	0,0237
0,0310	0,0677	0,0602	312,90	314,66	0,0235	0,0235
0,0310	0,0640	0,0926	312,50	314,77	0,0233	0,0235
0,0310	0,0690	0,1822	311,55	312,67	0,0241	0,0244
0,1256	0,0387	0	356,35	357,33	0,0682	0,0714
0,1256	0,0307	0,1405	356,50	358,70	0,0680	0,0686
0,1256	0,0300	0,2740	355,50	357,74	0,0708	0,0711
0,1256	0,0305	0,3248	355,40	357,05	0,0713	0,0727
0,1607	0,0806	0	355,70	356,28	0,1067	0,1103
0,1607	0,0719	0,0660	354,80	356,57	0,1068	0,1098
0,1607	0,0760	0,1224	353,35	355,17	0,1105	0,1130
0,1607	0,0695	0,1751	352,60	355,50	0,1098	0,1124
0,4247	0,0356	0	396,15	399,84	0,1940	0,1862
0,4247	0,0336	0,1421	395,10	399,49	0,1958	0,1904
0,4247	0,0315	0,2805	394,45	399,43	0,1984	0,1921
0,4247	0,0326	0,3550	393,80	398,48	0,2120	0,1999
0,5122	0,0776	0	395,25	397,92	0,2869	0,2938
0,5122	0,0769	0,0665	394,90	397,24	0,2869	0,2997
0,5122	0,0743	0,1321	394,45	396,93	0,2950	0,3026
0,5122	0,0702	0,2435	393,90	396,50	0,2948	0,3066

B. Tabellarischer Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten

---

**Tabelle B.17.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen bei vorgegebener Temperatur, Lösungsmittelzusammensetzung und Salzkonzentration.

$T$ (K)	$\tilde{x}_A$	$\bar{m}_{NaCl}$ (mol / kg)	$y_{A,exp}$	$y_{A,cal}$	$p_{exp}$ (MPa)	$p_{cal}$ (MPa)
317,45	0,0264	0	0,563	0,580	0,0226	0,0215
315,60	0,0308	0,1381	0,648	0,646	0,0226	0,0229
315,30	0,0244	0,2718	0,629	0,629	0,0226	0,0214
314,00	0,0229	0,4115	0,642	0,647	0,0226	0,0209
311,75	0,0782	0	0,764	0,768	0,0310	0,0277
312,90	0,0677	0,0602	0,760	0,761	0,0310	0,0286
312,50	0,0640	0,0926	0,753	0,761	0,0310	0,0279
311,55	0,0690	0,1822	0,779	0,788	0,0310	0,0294
356,35	0,0387	0	0,543	0,571	0,1256	0,1215
356,50	0,0307	0,1405	0,542	0,552	0,1256	0,1166
355,50	0,0300	0,2740	0,564	0,572	0,1256	0,1165
355,40	0,0305	0,3248	0,567	0,584	0,1256	0,1189
355,70	0,0806	0	0,664	0,687	0,1607	0,1577
354,80	0,0719	0,0660	0,664	0,687	0,1607	0,1517
353,35	0,0760	0,1224	0,688	0,707	0,1607	0,1515
352,60	0,0695	0,1751	0,683	0,706	0,1607	0,1463
396,15	0,0356	0	0,457	0,449	0,4247	0,3860
395,10	0,0336	0,1421	0,461	0,461	0,4247	0,3794
394,45	0,0315	0,2805	0,467	0,468	0,4247	0,3742
393,80	0,0326	0,3550	0,499	0,486	0,4247	0,3774
395,25	0,0776	0	0,560	0,581	0,5122	0,4797
394,90	0,0769	0,0665	0,560	0,592	0,5122	0,4838
394,45	0,0743	0,1321	0,576	0,598	0,5122	0,4823
393,90	0,0702	0,2435	0,576	0,606	0,5122	0,4812

B.9.  $H_2O + \text{Aceton} + CO_2 + NaCl/Na_2SO_4$ 

**Tabelle B.18.:** Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $H_2O + \text{Aceton} + CO_2 + NaCl$ ) von Jödecke [2] mit Vorhersageergebnissen. ( $^\ddagger$ ) bedeutet Salzausfall (SVLE) und/oder Phasenzерfall VLLE; ( $^\dagger$ ) bedeutet VLLE.

$T$ (K)	$\tilde{x}_A$	$\bar{m}_{NaCl}$ (mol/kg)	$\bar{m}_{CO_2}$ (mol/kg)	$p_{exp}$ (MPa)	$p_{cal}$ (MPa)
313,75	0,0503	2,1005	0,0412	0,264	0,252
313,75	0,0503	2,1005	0,0857	0,511	0,492
313,75	0,0503	2,1005	0,2080	1,225	1,180
313,75	0,0503	2,1005	0,2956	1,793	1,702
313,75	0,0503	2,1005	0,3449	2,084	2,007
313,75	0,0503	2,1005	0,4425	2,756	2,639
313,75	0,0503	2,1005	0,5178	3,294	3,154
313,70	0,0503	2,1005	0,5749	3,734	3,560
313,70	0,0503	2,1005	0,6249	3,836 $^\ddagger$	3,932
313,75	0,0503	2,1005	0,6795	3,889 $^\ddagger$	4,358
313,75	0,0503	2,1005	0,7650	3,972 $^\ddagger$	5,059
354,35	0,0503	2,1005	0	0,161	0,167
354,40	0,0503	2,1005	0,0397	0,538	0,501
354,35	0,0503	2,1005	0,0864	0,948	0,901
354,35	0,0503	2,1005	0,1452	1,478	1,420
354,35	0,0503	2,1005	0,2036	2,010	1,952
354,35	0,0503	2,1005	0,2775	2,718	2,652
354,35	0,0503	2,1005	0,3436	3,390	3,305
354,35	0,0503	2,1005	0,4428	4,439	4,339
354,35	0,0503	2,1005	0,4977	5,062	4,942
354,35	0,0503	2,1005	0,5392	5,282 $^\ddagger$	5,414
354,35	0,0503	2,1005	0,6281	5,554 $^\ddagger$	6,477
354,35	0,0503	2,1005	0,7079	5,789 $^\ddagger$	7,501
395,00	0,0503	2,1005	0	0,502	0,519
395,00	0,0503	2,1005	0,0387	0,940	0,916
395,00	0,0503	2,1005	0,0921	1,530	1,475
395,00	0,0503	2,1005	0,1755	2,473	2,375
395,00	0,0503	2,1005	0,2554	3,405	3,271
395,00	0,0503	2,1005	0,3306	4,314	4,148
395,00	0,0503	2,1005	0,4009	5,250	4,998
395,00	0,0503	2,1005	0,4755	6,233	5,937
395,00	0,0503	2,1005	0,5140	6,765	6,438
395,00	0,0503	2,1005	0,5587	7,214 $^\ddagger$	7,033



**Tabelle B.18.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ ) von Jödecke [2] mit Vorhersageergebnissen. ( $^\ddagger$ ) Salzausfall (SVLE) und/oder Phasenzерfall VLLE; ( $^\dagger$ ) bedeutet VLLE.

$T$ (K)	$\tilde{x}_A$	$\bar{m}_{\text{NaCl}}$ (mol/kg)	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ (mol/kg)	$p_{\text{exp}}$ (MPa)	$p_{\text{cal}}$ (MPa)
395,00	0,0503	2,1005	0,6180	7,553 $^\ddagger$	7,849
395,00	0,0503	2,1005	0,6716	7,817 $^\ddagger$	8,614
313,65	0,0511	4,0057	0,0432	0,357	0,349
313,75	0,0511	4,0057	0,1045	0,815	0,796
313,75	0,0511	4,0057	0,1674	1,314	1,274
313,75	0,0511	4,0057	0,2176	1,711	1,672
313,75	0,0511	4,0057	0,2757	1,897 $^\ddagger$	2,152
313,75	0,0511	4,0057	0,3520	2,135 $^\ddagger$	2,817
313,75	0,0511	4,0057	0,4711	2,408 $^\ddagger$	3,950
313,75	0,0511	4,0057	0,7253	2,885 $^\ddagger$	6,917
313,75	0,0511	4,0057	0,9888	3,262 $^\ddagger$	11,634
354,35	0,0511	4,0057	0	0,198	0,204
354,35	0,0511	4,0057	0,0249	0,484	0,471
354,40	0,0511	4,0057	0,0419	0,666	0,656
354,35	0,0511	4,0057	0,0588	0,871	0,841
354,40	0,0511	4,0057	0,0711	0,996	0,978
354,35	0,0511	4,0057	0,0913	1,175	1,204
354,35	0,0511	4,0057	0,1344	1,533 $^\ddagger$	1,698
354,35	0,0511	4,0057	0,1951	1,950 $^\ddagger$	2,421
395,00	0,0511	4,0057	0	0,607	0,610
395,00	0,0511	4,0057	0,0161	0,829	0,821
395,00	0,0511	4,0057	0,0395	1,117	1,131
395,00	0,0511	4,0057	0,0751	1,529	1,610
395,00	0,0511	4,0057	0,1226	2,019 $^\ddagger$	2,265
313,75	0,0881	1,5663	0,0411	0,226	0,211
313,75	0,0881	1,5663	0,1440	0,633	0,641
313,75	0,0881	1,5663	0,2399	1,013	1,053
313,75	0,0881	1,5663	0,3373	1,386	1,483
313,70	0,0881	1,5663	0,4314	1,754 $^\ddagger$	1,909
313,70	0,0881	1,5663	0,4889	1,995 $^\ddagger$	2,176
313,75	0,0881	1,5663	0,5370	2,065 $^\ddagger$	2,405
313,75	0,0881	1,5663	0,6126	2,169 $^\ddagger$	2,769
313,75	0,0881	1,5663	0,6844	2,261 $^\ddagger$	3,124
354,35	0,0881	1,5663	0	0,190	0,196
354,35	0,0881	1,5663	0,0374	0,424	0,428

**Tabelle B.18.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $H_2O + \text{Aceton} + CO_2 + NaCl$ ) von Jödecke [2] mit Vorhersageergebnissen. ( $^\ddagger$ ) Salzausfall (SVLE) und/oder Phasenzерfall VLLE; ( $^\dagger$ ) bedeutet VLLE.

$T$ (K)	$\tilde{x}_A$	$\bar{m}_{NaCl}$ (mol/kg)	$\bar{m}_{CO_2}$ (mol/kg)	$p_{exp}$ (MPa)	$p_{cal}$ (MPa)
354,35	0,0881	1,5663	0,1321	0,958	1,027
354,35	0,0881	1,5663	0,2221	1,461	1,610
354,40	0,0881	1,5663	0,3031	1,893	2,147
354,35	0,0881	1,5663	0,3540	2,178	2,489
354,35	0,0881	1,5663	0,3915	2,339 $^\ddagger$	2,744
354,35	0,0881	1,5663	0,4616	2,574 $^\ddagger$	3,228
354,35	0,0881	1,5663	0,5264	2,774 $^\ddagger$	3,684
395,00	0,0881	1,5663	0	0,569	0,593
395,00	0,0881	1,5663	0,0348	0,834	0,847
395,00	0,0881	1,5663	0,1122	1,361	1,419
395,00	0,0881	1,5663	0,1916	1,905	2,014
394,95	0,0881	1,5663	0,2564	2,314	2,505
395,00	0,0881	1,5663	0,3334	2,838 $^\ddagger$	3,099
395,00	0,0881	1,5663	0,3754	3,068 $^\ddagger$	3,425
395,00	0,0881	1,5663	0,4243	3,308 $^\ddagger$	3,809
395,00	0,0881	1,5663	0,4918	3,619 $^\ddagger$	4,344
313,70	0,2504	0,5823	0,0815	0,189	0,176 $^\dagger$
313,75	0,2504	0,5823	0,2426	0,439	0,416 $^\dagger$
313,75	0,2504	0,5823	0,3735	0,628	0,600 $^\dagger$
313,75	0,2504	0,5823	0,5317	0,850	0,810 $^\dagger$
313,75	0,2504	0,5823	0,7396	1,118	1,065 $^\dagger$
313,75	0,2504	0,5823	0,8487	1,240 $^\ddagger$	1,191 $^\dagger$
313,75	0,2504	0,5823	0,9438	1,318 $^\ddagger$	1,296 $^\dagger$
313,75	0,2504	0,5823	1,0362	1,398 $^\ddagger$	1,396 $^\dagger$
354,40	0,2504	0,5823	0,0390	0,294	0,279 $^\dagger$
354,40	0,2504	0,5823	0,1319	0,507	0,459 $^\dagger$
354,40	0,2504	0,5823	0,2192	0,695	0,627 $^\dagger$
354,40	0,2504	0,5823	0,3304	0,924	0,840 $^\dagger$
354,40	0,2504	0,5823	0,4319	1,129	1,034 $^\dagger$
354,35	0,2504	0,5823	0,5409	1,345	1,241 $^\dagger$
354,35	0,2504	0,5823	0,5993	1,454	1,352 $^\dagger$
354,40	0,2504	0,5823	0,6770	1,582 $^\ddagger$	1,501 $^\dagger$
354,40	0,2504	0,5823	0,7471	1,702 $^\ddagger$	1,634 $^\dagger$
395,00	0,2504	0,5823	0,0372	0,710	0,684 $^\dagger$
395,00	0,2504	0,5823	0,1283	0,962	0,896 $^\dagger$

**Tabelle B.18.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten zum Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ ) von Jödecke [2] mit Vorhersageergebnissen. ( $^\ddagger$ ) Salzausfall (SVLE) und/oder Phasenzерfall VLLE; ( $^\dagger$ ) bedeutet VLLE.

$T$ (K)	$\tilde{x}_A$	$\bar{m}_{\text{NaCl}}$ (mol/kg)	$\bar{m}_{\text{CO}_2}$ (mol/kg)	$p_{exp}$ (MPa)	$p_{cal}$ (MPa)
395,00	0,2504	0,5823	0,2117	1,195	1,092 $^\ddagger$
395,00	0,2504	0,5823	0,3074	1,435	1,319 $^\ddagger$
395,00	0,2504	0,5823	0,3956	1,665	1,531 $^\ddagger$
395,00	0,2504	0,5823	0,4540	1,816	1,673 $^\ddagger$
395,00	0,2504	0,5823	0,5177	1,969	1,830 $^\ddagger$
395,00	0,2504	0,5823	0,6029	2,165	2,041 $^\ddagger$

**Tabelle B.19.:** Vergleich von experimentellen Gaslöslichkeitsdaten im System ( $H_2O + \text{Aceton} + CO_2 + Na_2SO_4$ ) von Jödecke [2] mit Vorhersageergebnissen. ( $^\ddagger$ ) bedeutet Salzausfall (SVLE) und/oder Phasenzерfall VLLE.

$T$ (K)	$\tilde{x}_A$	$\bar{m}_{Na_2SO_4}$ (mol/kg)	$\bar{m}_{CO_2}$ (mol/kg)	$p_{exp}$ (MPa)	$p_{cal}$ (MPa)
313,75	0,0507	0,4509	0,0419	0,232	0,226
313,75	0,0507	0,4509	0,1359	0,689	0,672
313,75	0,0507	0,4509	0,2437	1,239	1,207
313,75	0,0507	0,4509	0,4090	2,145	2,084
313,75	0,0507	0,4509	0,5206	2,758	2,720
313,75	0,0507	0,4509	0,6147	3,347	3,288
313,75	0,0507	0,4509	0,6832	3,790 $^\ddagger$	3,723
313,75	0,0507	0,4509	0,7589	4,222 $^\ddagger$	4,227
313,75	0,0507	0,4509	0,9035	4,352 $^\ddagger$	5,267
313,75	0,0507	0,4509	1,0200	4,445 $^\ddagger$	6,195
354,40	0,0507	0,4509	0	0,151	0,152
354,40	0,0507	0,4509	0,0392	0,439	0,441
354,40	0,0507	0,4509	0,1219	1,068	1,068
354,40	0,0507	0,4509	0,2155	1,798	1,808
354,40	0,0507	0,4509	0,3615	3,013	3,035
354,40	0,0507	0,4509	0,4980	4,198	4,274
354,40	0,0507	0,4509	0,6144	5,315	5,414
354,40	0,0507	0,4509	0,6831	5,945	6,129
354,40	0,0507	0,4509	0,7281	6,406 $^\ddagger$	6,616
354,40	0,0507	0,4509	0,7956	6,625 $^\ddagger$	7,378
354,40	0,0507	0,4509	0,8912	6,829 $^\ddagger$	8,530
395,00	0,0507	0,4509	0	0,474	0,464
395,00	0,0507	0,4509	0,0346	0,796	0,770
395,00	0,0507	0,4509	0,1099	1,497	1,448
395,00	0,0507	0,4509	0,1909	2,263	2,200
395,00	0,0507	0,4509	0,2916	3,238	3,170
395,00	0,0507	0,4509	0,3990	4,341	4,251
395,00	0,0507	0,4509	0,5063	5,428	5,384
395,00	0,0507	0,4509	0,6018	6,420	6,442
395,00	0,0507	0,4509	0,6939	7,529	7,512
395,00	0,0507	0,4509	0,7844	8,660	8,616
395,00	0,0507	0,4509	0,8381	9,355 $^\ddagger$	9,298

## B.10. H<sub>2</sub>O + 1-Propanol + NaCl

**Tabelle B.20.:** Vergleich von experimentellen Daten bei 298,05 K von Sahandzhieva [4] zum Phasengleichgewicht des Systems (H<sub>2</sub>O + 1-Propanol + NaCl) mit Korrelationsergebnissen.

$\xi_{W,exp}$	$\xi_{P,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{P,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$
0,0515	0,9476	0,0009	SLE	0,0516	0,9476	0,0001
0,1057	0,8904	0,0038	SLE	0,1061	0,8904	0,0005
0,7255	0,0215	0,2529	SLE	0,7235	0,0215	0,2551
0,4141	0,4606	0,1252	Feed			
0,1470	0,8431	0,0099	OPh (SLLE)	0,1848	0,8097	0,0055
0,7174	0,0371	0,2455	UPh (SLLE)	0,7072	0,0499	0,2429
0,5170	0,3160	0,1670	Feed			
0,1470	0,8431	0,0099	OPh (SLLE)	0,1849	0,8097	0,0055
0,7163	0,0357	0,2480	UPh (SLLE)	0,7072	0,0499	0,2429
0,4253	0,3446	0,2301	Feed			
0,1469	0,8436	0,0095	OPh (SLLE)	0,1849	0,8096	0,0055
0,7220	0,0352	0,2428	UPh (SLLE)	0,7072	0,0499	0,2429
0,4368	0,3987	0,1645	Feed			
0,1474	0,8428	0,0098	OPh (SLLE)	0,1848	0,8097	0,0055
0,7216	0,0352	0,2432	UPh (SLLE)	0,7072	0,0499	0,2429
0,4955	0,4231	0,0814	Feed			
0,2856	0,6990	0,0154	OPh (LLE)	0,2822	0,7055	0,0123
0,7507	0,0850	0,1643	UPh (LLE)	0,7503	0,0857	0,1640
0,4479	0,4548	0,0973	Feed			
0,2113	0,7770	0,0117	OPh (LLE)	0,2245	0,7669	0,0086
0,7408	0,0563	0,2029	UPh (LLE)	0,7294	0,0617	0,2090
0,5678	0,3676	0,0646	Feed			
0,3925	0,5836	0,0239	OPh (LLE)	0,3587	0,6269	0,0144
0,7477	0,1516	0,1006	UPh (LLE)	0,7530	0,1380	0,1090
0,4479	0,4549	0,0972	Feed			
0,1826	0,8054	0,0120	OPh (LLE)	0,2245	0,7669	0,0086
0,7512	0,0561	0,1928	UPh (LLE)	0,7294	0,0617	0,2089
0,5233	0,4047	0,0720	Feed			
0,2841	0,6978	0,0181	OPh (LLE)	0,3167	0,6699	0,0134
0,7667	0,1065	0,1268	UPh (LLE)	0,7559	0,1063	0,1379

**Tabelle B.20.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten bei 298,05 K von Sahandzhieva [4] zum Phasengleichgewicht im System ( $H_2O + 1\text{-Propanol} + NaCl$ ) mit Korrelationsergebnissen.

$\xi_{W,exp}$	$\xi_{P,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{P,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$
0,4469	0,4567	0,0963	Feed			
0,1801	0,8083	0,0116	OPh (LLE)	0,2254	0,7660	0,0086
0,7486	0,0557	0,1957	UPh (LLE)	0,7298	0,0619	0,2083
0,5660	0,3714	0,0626	Feed			
0,3638	0,6116	0,0246	OPh (LLE)	0,3626	0,6229	0,0145
0,7546	0,1527	0,0927	UPh (LLE)	0,7522	0,1413	0,1066
0,4193	0,4769	0,1038	Feed			
0,1638	0,8256	0,0106	OPh (LLE)	0,1960	0,7977	0,0063
0,7429	0,0443	0,2128	UPh (LLE)	0,7143	0,0530	0,2327
0,4975	0,4216	0,0808	Feed			
0,2405	0,7442	0,0153	OPh (LLE)	0,2845	0,7031	0,0124
0,7683	0,0827	0,1490	UPh (LLE)	0,7509	0,0869	0,1622
0,5286	0,3992	0,0722	Feed			
0,2816	0,6996	0,0188	OPh (LLE)	0,3192	0,6673	0,0135
0,7696	0,1064	0,1240	UPh (LLE)	0,7560	0,1079	0,1361
0,4975	0,4225	0,0800	Feed			
0,2451	0,7393	0,0157	OPh (LLE)	0,2861	0,7015	0,0124
0,7714	0,0830	0,1456	UPh (LLE)	0,7512	0,0877	0,1611

**Tabelle B.21.:** Vergleich von experimentellen Daten bei 313,45 K von Sahandzhieva [4] zum Phasengleichgewicht im System ( $H_2O + 1\text{-Propanol} + NaCl$ ) mit Korrelationsergebnissen.

$\xi_{W,exp}$	$\xi_{P,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{P,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$
0,0672	0,9312	0,0015	SLE	0,0673	0,9312	0,0001
0,1288	0,8639	0,0073	SLE	0,1296	0,8639	0,0009
0,7264	0,0226	0,2510	SLE	0,7204	0,0226	0,2573
0,4757	0,3453	0,1790	Feed			
0,1707	0,8189	0,0104	OPh (SLLE)	0,1773	0,8188	0,0038
0,7215	0,0328	0,2457	UPh (SLLE)	0,7027	0,0532	0,2441
0,4774	0,3479	0,1747	Feed			
0,1635	0,8262	0,0104	OPh (SLLE)	0,1773	0,8188	0,0038
0,7224	0,0363	0,2413	UPh (SLLE)	0,7027	0,0532	0,2441

B. Tabellarischer Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten

**Tabelle B.21.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten bei 313,45 K von Sahandzhieva [4] zum Phasengleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O}$  + 1-Propanol + NaCl) mit Korrelationsergebnissen.

$\xi_{W,exp}$	$\xi_{P,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{P,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$
0,5289	0,3991	0,0719	Feed			
0,2932	0,6890	0,0177	OPh (LLE)	0,3091	0,6798	0,0111
0,7740	0,1005	0,1255	UPh (LLE)	0,7519	0,1144	0,1337
0,5002	0,4186	0,0812	Feed			
0,2417	0,7435	0,0148	OPh (LLE)	0,2741	0,7163	0,0096
0,7726	0,0780	0,1494	UPh (LLE)	0,7474	0,0931	0,1595
0,4445	0,4612	0,0943	Feed			
0,1884	0,7991	0,0125	OPh (LLE)	0,2182	0,7756	0,0062
0,7565	0,0524	0,1911	UPh (LLE)	0,7278	0,0676	0,2046
0,5624	0,3765	0,0611	Feed			
0,3560	0,6212	0,0228	OPh (LLE)	0,3536	0,6340	0,0125
0,7627	0,1402	0,0971	UPh (LLE)	0,7474	0,1485	0,1041
0,5263	0,4013	0,0723	Feed			
0,3058	0,6774	0,0169	OPh (LLE)	0,3068	0,6823	0,0110
0,7748	0,0979	0,1273	UPh (LLE)	0,7518	0,1128	0,1354
0,5668	0,3691	0,0641	Feed			
0,3510	0,6277	0,0214	OPh (LLE)	0,3485	0,6392	0,0123
0,7709	0,1328	0,0963	UPh (LLE)	0,7485	0,1442	0,1073

**Tabelle B.22.:** Vergleich von experimentellen Daten bei 333,2 K von Sahandzhieva [4] zum Phasengleichgewicht im System ( $\text{H}_2\text{O}$  + 1-Propanol + NaCl) mit Korrelationsergebnissen.

$\xi_{W,exp}$	$\xi_{P,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{P,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$
0,0682	0,9302	0,0016	SLE	0,0683	0,9302	0,0001
0,1305	0,8620	0,0075	SLE	0,1314	0,8620	0,0007
0,7111	0,0272	0,2618	SLE	0,7137	0,0272	0,2591
0,4807	0,3447	0,1747	Feed			
0,1618	0,8256	0,0126	OPh (SLLE)	0,1712	0,8262	0,0027
0,7198	0,0315	0,2487	UPh (SLLE)	0,6963	0,0573	0,2464
0,3973	0,3863	0,2163	Feed			
0,1621	0,8258	0,0121	OPh (SLLE)	0,3011	0,5955	0,1034
0,7081	0,0324	0,2596	UPh (SLLE)	0,6965	0,0568	0,2466

**Tabelle B.22.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten bei 333,2 K von Sahandzhieva [4] zum Phasengleichgewicht im System ( $H_2O + 1\text{-Propanol} + NaCl$ ) mit Korrelationsergebnissen.

$\xi_{W,exp}$	$\xi_{P,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{P,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$
0,4586	0,4500	0,0914	Feed			
0,2233	0,7621	0,0146	OPh (LLE)	0,2240	0,7709	0,0051
0,7602	0,0552	0,1846	UPh (LLE)	0,7296	0,0792	0,1912
0,5030	0,4163	0,0808	Feed			
0,2643	0,7190	0,0166	OPh (LLE)	0,2667	0,7260	0,0073
0,7722	0,0752	0,1526	UPh (LLE)	0,7432	0,1013	0,1555
0,5167	0,4119	0,0714	Feed			
0,3028	0,6786	0,0186	OPh (LLE)	0,2926	0,6989	0,0085
0,7718	0,0934	0,1348	UPh (LLE)	0,7466	0,1174	0,1360
0,5751	0,3640	0,0609	Feed			
0,3914	0,5824	0,0263	OPh (LLE)	0,3505	0,6389	0,0106
0,7536	0,1495	0,0969	UPh (LLE)	0,7401	0,1620	0,0979

## B.11. $H_2O + 1\text{-MIM} + NaCl$

**Tabelle B.23.:** Vergleich von experimentellen Daten von Sahandzhieva [4] zur Löslichkeit von NaCl in wässrigen 1-MIM Lösungen mit Korrelationsergebnissen. (Die mit (‡) gekennzeichneten Messwerte wurden bei der Modellierung nicht berücksichtigt.)

$T$ (K)	$\tilde{x}_{MIM}$	$\bar{m}_{NaCl,exp}$ (mol / kg)	$\bar{m}_{NaCl,cal}$ (mol / kg)
298,15	0	6,1440	6,1538
298,15	0,0162	5,3975	5,4997
298,15	0,0225	5,1545	5,2658
298,15	0,0521	4,2689	4,3026
298,15	0,0687	3,5674	3,8457
298,15	0,0967	3,2113	3,1897
298,15	0,1376	2,4713	2,4321
298,15	0,1478	2,3201	2,2729
298,15	0,1564	2,0091	2,1471
298,15	0,2088	1,5646	1,5136
298,15	0,2759	0,9272	0,9477
298,15	0,2908	0,8685	0,8475
298,15	0,3782	0,4553	0,2398
298,15	0,5039	0,1184	0,0118
298,15	0,5466	0,1707	0,0056



**Tabelle B.23.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten von Sahandzhieva [4] zur Löslichkeit von NaCl in wässrigen 1-MIM Lösungen mit Korrelationsergebnissen. (Die mit (‡) gekennzeichneten Messwerte wurden bei der Modellierung nicht berücksichtigt.)

$T$ (K)	$\tilde{x}_{MIM}$	$\bar{m}_{\text{NaCl},exp}$ (mol / kg)	$\bar{m}_{\text{NaCl},cal}$ (mol / kg)
298,15	0,7726	0,0498	0,0002
313,15	0	6,2169	6,2321
313,15	0,0189	5,3355	5,4472
313,15	0,0277	5,0392	5,1210
313,15	0,0589	4,1336	4,1343
313,15	0,0705	3,7997	3,8209
313,15	0,1042	3,1062	3,0495
313,15	0,1376	2,4713	2,4424
313,15	0,1508	2,2914	2,2365
313,15	0,2092	1,5494	1,5036
313,15	0,2943	0,9004	0,7778
313,15	0,3482	0,6510	0,3688
313,15	0,3850	0,5029	0,1342
313,15	0,4186	0,4005	0,0546
313,15	0,4734	0,2602	0,0163
313,15	0,4954	0,2049	0,0107
313,15	0,5761	0,0954	0,0027
313,15	0,7227	0,0549	0,0003
333,15	0,0360	4,9601	4,8937
333,15	0,0511	4,4301	4,4034
333,15	0,0613	3,9771	4,1039
333,15	0,0719	3,6274	3,8169
333,15	0,0990	3,1698	3,1777
333,15	0,1394	2,2814	2,4217
333,15	0,1484	2,2929	2,2775
333,15	0,2025	1,2564‡	1,5622
333,15	0,2026	1,4828	1,5611
333,15	0,2848	0,6050‡	0,7849
333,15	0,2927	0,6911	0,7189
333,15	0,3206	0,4205	0,4826
333,15	0,3597	0,3951	0,1862
333,15	0,4734	0,0178	0,0119
333,15	0,5987	0,1385	0,0013

B.12.  $H_2O + 1\text{-Propanol} + 1\text{-MIM} + NaCl$ 

**Tabelle B.24.:** Vergleich von experimentellen Daten von Sahandzhieva [4] zur Löslichkeit von NaCl in Lösungen aus (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM) bei 298,05 K mit Korrelationsergebnissen. (†) kennzeichnet Mischungen, bei denen der experimentell beobachtete Flüssig – Flüssig – Phasenzерfall nicht vom Modell vorhergesagt wurde. Hier wurde die Löslichkeitsgrenze von NaCl im vorgegebenen ternären Lösungsmittel berechnet.

$\xi_{W,exp}$	$\xi_{P,exp}$	$\xi_{MIM,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$	Phasen		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{P,cal}$	$\xi_{MIM,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$	Phasen
0,3979	0,4061	0,1095	0,0865	LLE	Feed					
0,2250	0,6019	0,1488	0,0243		OPh	0,3314	0,4886	0,1238	0,0563	LLE
0,7093	0,0563	0,0331	0,2013		UPh	0,6766	0,0606	0,0499	0,2129	
0,3899	0,4340	0,0584	0,1177	SLLE	Feed					
0,1700	0,7233	0,0933	0,0135		OPh	0,3066	0,5630	0,0697	0,0606	SLLE
0,6496	0,0384	0,0135	0,2985		UPh	0,6892	0,0542	0,0261	0,2305	
0,3580	0,3984	0,1354	0,1082	SLLE	Feed					
0,2213	0,5670	0,1819	0,0298		OPh	0,3398	0,4489	0,1484	0,0629	SLLE
0,6696	0,0478	0,0371	0,2455		UPh	0,6649	0,0600	0,0610	0,2141	
0,3299	0,3677	0,2026	0,0998	SLLE	Feed					
0,3115	0,4159	0,2195	0,0532		OPh	0,3456	0,3851	0,2121	0,0572	SLE
0,6438	0,0799	0,0848	0,1916		UPh	0	0	0	1	
0,4223	0,4285	0,0590	0,0903	LLE	Feed					
0,2108	0,6815	0,0900	0,0176		OPh	0,3065	0,5813	0,0720	0,0403	LLE
0,7278	0,0560	0,0172	0,1990		UPh	0,6998	0,0618	0,0281	0,2103	
0,3804	0,3859	0,1523	0,0814	LLE	Feed					
0,2598	0,5128	0,1924	0,0350		OPh	0,3473	0,4261	0,1628	0,0637	SLLE
0,6838	0,0621	0,0520	0,2021		UPh	0,6596	0,0613	0,0684	0,2106	
0,4025	0,3655	0,0813	0,1508	SLLE	Feed					
0,1882	0,6548	0,1390	0,0180		OPh	0,3197	0,5153	0,1036	0,0614	SLLE
0,7079	0,0397	0,0219	0,2305		UPh	0,6794	0,0565	0,0402	0,2239	
0,3747	0,3409	0,1439	0,1405	SLLE	Feed					
0,2459	0,5165	0,2048	0,0329		OPh	0,3502	0,4178	0,1680	0,0641	SLLE
0,6800	0,0545	0,0513	0,2142		UPh	0,6576	0,0618	0,0712	0,2093	
0,3094	0,3464	0,2140	0,1301	SLE	Feed					
0,3686	0,3292	0,2276	0,0745		OPh	0,3372	0,3775	0,2334	0,0520	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,0943	0,7419	0,0874	0,0763	SLE	Feed					
0,1017	0,8003	0,0949	0,0038		OPh	0,1020	0,8030	0,0946	0,0004	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,0846	0,6695	0,1770	0,0689	SLE	Feed					
0,0905	0,7169	0,1899	0,0030		OPh	0,0908	0,7188	0,1901	0,0003	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,6232	0,0223	0,0871	0,2673	SLE	Feed					
0,6585	0,0236	0,0947	0,2259		OPh	0,6665	0,0238	0,0930	0,2167	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,5655	0,0229	0,1731	0,2384	SLE	Feed					
0,6036	0,0245	0,1860	0,1871		OPh	0,6088	0,0248	0,1863	0,1802	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,4629	0,3949	0,0668	0,0754	LLE	Feed					
0,2843	0,5965	0,0929	0,0263		OPh	0,3413	0,5480	0,0816	0,0291	LLE
0,7298	0,0910	0,0280	0,1512		UPh	0,7108	0,0826	0,0368	0,1698	
0,4328	0,3692	0,1275	0,0705	LLE	Feed					
0,3548	0,4511	0,1449	0,0492		OPh	0,3698	0,4434	0,1434	0,0434	LLE
0,6684	0,1216	0,0660	0,1441		UPh	0,6795	0,0784	0,0657	0,1764	
0,2366	0,2102	0,5211	0,0321	SLE	Feed					
0,2384	0,2118	0,5212	0,0247		OPh	0,2428	0,2157	0,5347	0,0068	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	

## B. Tabellarischer Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten

**Tabelle B.24.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten von Sahandzhieva [4] zur Löslichkeit von NaCl in Lösungen aus (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM) bei 298,05 K mit Korrelationsergebnissen. (<sup>†</sup>) kennzeichnet Mischungen, bei denen der experimentell beobachtete Flüssig – Flüssig – Phasenzерfall nicht vom Modell vorhergesagt wurde. Hier wurde die Löslichkeitsgrenze von NaCl im vorgegebenen ternären Lösungsmittel berechnet.

$\xi_{W,exp}$	$\xi_{P,exp}$	$\xi_{MIM,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$	Phasen		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{P,cal}$	$\xi_{MIM,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$	Phasen
0,3850	0,2685	0,2588	0,0877		Feed					
0,3869	0,2698	0,2607	0,0834	SLE	OPh	0,3929	0,2740	0,2640	0,0690	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,5254	0,1737	0,1556	0,1453		Feed					
0,5239	0,1732	0,1561	0,1478	SLE	OPh	0,3975	0,3140	0,2210	0,0675	SLLE
0	0	0	1		UPh	0,6325	0,0735	0,1105	0,1835	
0,4973	0,1645	0,2079	0,1303		Feed					
0,4972	0,1644	0,2077	0,1306	SLE	OPh	0,4367	0,2275	0,2526	0,0832	SLLE
0	0	0	1		UPh	0,5980	0,0825	0,1526	0,1669	
0,3206	0,4747	0,1497	0,0551		Feed					
0,2522	0,5497	0,1710	0,0272	LLE	OPh	0,3204	0,4746	0,1497	0,0553	SLE <sup>†</sup>
0,6976	0,0604	0,0430	0,1990		UPh	0	0	0	1	
0,3806	0,5290	0,0520	0,0383		Feed					
0,3353	0,5808	0,0576	0,0263	LLE	OPh	0,3365	0,5853	0,0553	0,0229	LLE
0,7355	0,1183	0,0208	0,1254		UPh	0,7254	0,0906	0,0260	0,1580	
0,4824	0,3057	0,1061	0,1058		Feed					
0,2801	0,5224	0,1656	0,0319	LLE	OPh	0,3508	0,4640	0,1376	0,0475	LLE
0,6976	0,0755	0,0473	0,1797		UPh	0,6784	0,0696	0,0593	0,1927	
0,1586	0,7679	0,0606	0,0128		Feed					
0,1590	0,7696	0,0608	0,0106	SLE	OPh	0,1603	0,7759	0,0613	0,0025	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,1712	0,6580	0,1556	0,0152		Feed					
0,1719	0,6606	0,1562	0,0113	SLE	OPh	0,1733	0,6661	0,1575	0,0031	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,4342	0,3275	0,1408	0,0975		Feed					
0,2913	0,4761	0,1910	0,0417	LLE	OPh	0,3537	0,4207	0,1657	0,0599	LLE
0,6741	0,0729	0,0598	0,1932		UPh	0,6609	0,0643	0,0710	0,2038	
0,4219	0,3016	0,0676	0,2089		Feed					
0,1924	0,6528	0,1365	0,0183	SLLE	OPh	0,3179	0,5216	0,0992	0,0613	SLLE
0,7033	0,0400	0,0215	0,2352		UPh	0,6808	0,0562	0,0383	0,2248	
0,0339	0,6217	0,3284	0,0161		Feed					
0,0343	0,6306	0,3331	0,0020	SLE	OPh	0,0344	0,6318	0,3337	0,00003	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,0721	0,6514	0,2393	0,0371		Feed					
0,0759	0,6740	0,2467	0,0033	SLE	OPh	0,0749	0,6764	0,2486	0,0001	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,1386	0,5836	0,2149	0,0629		Feed					
0,1474	0,6155	0,2258	0,0113	SLE	OPh	0,1477	0,6220	0,2290	0,0013	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,0712	0,0844	0,8043	0,0402		Feed					
0,0770	0,0872	0,8287	0,0070	SLE	OPh	0,0742	0,0878	0,8380	0,00003	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,0841	0,2561	0,6213	0,0385		Feed					
0,0899	0,2653	0,6413	0,0036	SLE	OPh	0,0875	0,2663	0,6461	0,0001	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,0805	0,4299	0,4545	0,0351		Feed					
0,0852	0,4439	0,4676	0,0033	SLE	OPh	0,0834	0,4455	0,4710	0,0001	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,0992	0,5868	0,2669	0,0470		Feed					
0,1049	0,6121	0,2774	0,0056	SLE	OPh	0,1041	0,6156	0,2800	0,0003	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,0539	0,8089	0,0952	0,0420		Feed					
0,0569	0,8428	0,0988	0,0015	SLE	OPh	0,0563	0,8443	0,0993	0,0001	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	

**Tabelle B.25.:** Vergleich von experimentellen Daten von Sahandzhieva [4] zur Löslichkeit von NaCl in Lösungen aus (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM) bei 301,15 K mit Korrelationssergebnissen.

$\xi_{W,exp}$	$\xi_{P,exp}$	$\xi_{MIM,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$	Phasen		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{P,cal}$	$\xi_{MIM,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$	Phasen
0,4206	0,4496	0,0757	0,0541	LLE	Feed					
0,3253	0,5556	0,0914	0,0276		OPh	0,3516	0,5357	0,0842	0,0285	LLE
0,7249	0,1056	0,0327	0,1368		UPh	0,7099	0,0895	0,0395	0,1612	
0,3929	0,4152	0,0696	0,1222	SLLE	Feed					
0,1793	0,6933	0,1128	0,0145		OPh	0,3132	0,5456	0,0842	0,0570	SLLE
0,7211	0,0379	0,0156	0,2253		UPh	0,6868	0,0577	0,0324	0,2231	
0,5194	0,3180	0,0790	0,0836	LLE	Feed					
0,3577	0,4981	0,1125	0,0317		OPh	0,3770	0,4904	0,1014	0,0312	LLE
0,6973	0,1214	0,0439	0,1373		UPh	0,7019	0,0974	0,0502	0,1506	
0,5867	0,2283	0,0800	0,1050	LLE	Feed					
0,3805	0,4491	0,1314	0,0390		OPh	0,3955	0,4543	0,1163	0,0340	LLE
0,6737	0,1309	0,0577	0,1377		UPh	0,6933	0,1022	0,0598	0,1446	
0,5766	0,1681	0,1197	0,1357	LLE	Feed					
0,4063	0,3367	0,1898	0,0672		OPh	0,3959	0,3660	0,1847	0,0534	LLE
0,6024	0,1354	0,1063	0,1560		UPh	0,6551	0,0821	0,0914	0,1714	
0,4541	0,2535	0,1816	0,1108	LLE	Feed					
0,3873	0,3196	0,2107	0,0824		OPh	0,3829	0,3312	0,2153	0,0706	SLLE
0,5907	0,1252	0,1184	0,1657		UPh	0,6338	0,0692	0,1027	0,1943	
0,5197	0,3180	0,0785	0,0839	LLE	Feed					
0,3541	0,4952	0,1110	0,0397		OPh	0,3761	0,4920	0,1009	0,0311	LLE
0,6881	0,1332	0,0472	0,1315		UPh	0,7022	0,0971	0,0498	0,1510	
0,4528	0,2561	0,1811	0,1100	LLE	Feed					
0,4048	0,3003	0,1992	0,0958		OPh	0,3820	0,3334	0,2142	0,0704	SLLE
0,5667	0,1437	0,1315	0,1581		UPh	0,6344	0,0690	0,1018	0,1948	

**Tabelle B.26.:** Vergleich von experimentellen Daten von Sahandzhieva [4] zur Löslichkeit von NaCl in Lösungen aus (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM) bei 313,45 K mit Korrelationssergebnissen. (†) kennzeichnet Mischungen, bei denen der experimentell beobachtete Flüssig – Flüssig – Phasenzerrfall nicht vom Modell vorhergesagt wurde. Hier wurde die Löslichkeitsgrenze von NaCl im vorgegebenen ternären Lösungsmittel berechnet.

$\xi_{W,exp}$	$\xi_{P,exp}$	$\xi_{MIM,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$	Phasen		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{P,cal}$	$\xi_{MIM,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$	Phasen
0,3852	0,3920	0,1408	0,0820	LLE	Feed					
0,2564	0,5286	0,1851	0,0299		OPh	0,3483	0,4356	0,1510	0,0652	LLE
0,6841	0,0662	0,0429	0,2068		UPh	0,6602	0,0673	0,0648	0,2078	
0,4432	0,3882	0,0954	0,0732	LLE	Feed					
0,3072	0,5379	0,1258	0,0292		OPh	0,3528	0,4989	0,1117	0,0366	LLE
0,7174	0,0888	0,0384	0,1554		UPh	0,6899	0,0857	0,0513	0,1731	
0,3992	0,4196	0,0957	0,0855	LLE	Feed					
0,2200	0,6265	0,1347	0,0188		OPh	0,3299	0,5066	0,1084	0,0550	LLE
0,7212	0,0519	0,0259	0,2010		UPh	0,6796	0,0670	0,0445	0,2089	
0,4025	0,4086	0,1017	0,0873	LLE	Feed					
0,2223	0,6105	0,1452	0,0221		OPh	0,3332	0,4947	0,1154	0,0567	LLE
0,7218	0,0508	0,0292	0,1982		UPh	0,6766	0,0671	0,0477	0,2087	
0,3806	0,3870	0,1497	0,0828	LLE	Feed					
0,2458	0,5281	0,1948	0,0313		OPh	0,3500	0,4225	0,1588	0,0687	LLE
0,6926	0,0533	0,0458	0,2082		UPh	0,6555	0,0664	0,0684	0,2096	
0,3720	0,3582	0,1944	0,0754	LLE	Feed					
0,2985	0,4303	0,2218	0,0494		OPh	0,3717	0,3605	0,1954	0,0725	SLLE
0,6597	0,0719	0,0750	0,1934		UPh	0,6387	0,0705	0,0906	0,2001	
0,3729	0,4131	0,1017	0,1124	SLLE	Feed					
0,1876	0,6393	0,1533	0,0197		OPh	0,3283	0,4881	0,1145	0,0692	SLLE
0,7029	0,0370	0,0231	0,2371		UPh	0,6707	0,0616	0,0461	0,2216	

## B. Tabellarischer Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten

**Tabelle B.26.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten von Sahandzhieva [4] zur Löslichkeit von NaCl in Lösungen aus (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM) bei 313,45 K mit Korrelationsergebnissen. (<sup>†</sup>) kennzeichnet Mischungen, bei denen der experimentell beobachtete Flüssig – Flüssig – Phasenzerrfall nicht vom Modell vorhergesagt wurde. Hier wurde die Löslichkeitsgrenze von NaCl im vorgegebenen ternären Lösungsmittel berechnet.

$\xi_{W,exp}$	$\xi_{P,exp}$	$\xi_{MIM,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$	Phasen		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{P,cal}$	$\xi_{MIM,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$	Phasen
0,3525	0,3919	0,1494	0,1062	SLLE	Feed					
0,2189	0,5527	0,2001	0,0283		OPh	0,3490	0,4224	0,1588	0,0697	SLLE
0,6885	0,0435	0,0398	0,2281		UPh	0,6550	0,0658	0,0682	0,2110	
0,1052	0,7423	0,0767	0,0758	SLE	Feed					
0,1132	0,7988	0,0826	0,0054		OPh	0,1138	0,8028	0,0829	0,0005	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,0932	0,6616	0,1777	0,0675	SLE	Feed					
0,0995	0,7065	0,1891	0,0043		OPh	0,0999	0,7093	0,1905	0,0003	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,6300	0,0221	0,0770	0,2709	SLE	Feed					
0,6739	0,0236	0,0822	0,2201		OPh	0,6715	0,0235	0,0822	0,2228	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,5617	0,0199	0,1771	0,2413	SLE	Feed					
0,6095	0,0216	0,1893	0,1768		OPh	0,6065	0,0214	0,1913	0,1808	SLE
0	0	0	1		UPh	0,6065	0,0214	0,1913	0,1808	
0,4213	0,4280	0,0595	0,0913	LLE	Feed					
0,2108	0,6770	0,0911	0,0211		OPh	0,3088	0,5762	0,0721	0,0429	LLE
0,7363	0,0502	0,0164	0,1972		UPh	0,6954	0,0670	0,0287	0,2089	
0,3894	0,4337	0,0596	0,1173	SLLE	Feed					
0,1575	0,7305	0,0969	0,0150		OPh	0,3123	0,5473	0,0700	0,0703	SLLE
0,7146	0,0344	0,0126	0,2384		UPh	0,6840	0,0581	0,0269	0,2309	
0,4028	0,3422	0,1744	0,0806	LLE	Feed					
0,3176	0,4246	0,2090	0,0489		OPh	0,3724	0,3759	0,1855	0,0663	LLE
0,6643	0,0822	0,0754	0,1780		UPh	0,6458	0,0732	0,0861	0,1949	
0,4123	0,4026	0,1178	0,0672	LLE	Feed					
0,3028	0,5162	0,1478	0,0333		OPh	0,3572	0,4689	0,1300	0,0438	LLE
0,7105	0,0833	0,0463	0,1599		UPh	0,6791	0,0812	0,0590	0,1807	
0,4602	0,4173	0,0612	0,0613	LLE	Feed					
0,3258	0,5661	0,0805	0,0276		OPh	0,3524	0,5516	0,0720	0,0241	LLE
0,7378	0,1066	0,0269	0,1287		UPh	0,7127	0,1033	0,0358	0,1482	
0,4204	0,4494	0,0765	0,0537	LLE	Feed					
0,3231	0,5553	0,0930	0,0286		OPh	0,3497	0,5371	0,0855	0,0277	LLE
0,7328	0,1027	0,0315	0,1330		UPh	0,7052	0,0953	0,0409	0,1586	
0,5204	0,3166	0,0795	0,0834	LLE	Feed					
0,3297	0,5173	0,1169	0,0361		OPh	0,3761	0,4908	0,1023	0,0308	LLE
0,7103	0,1128	0,0446	0,1323		UPh	0,6966	0,1039	0,0518	0,1477	
0,5839	0,2317	0,0799	0,1046	LLE	Feed					
0,3601	0,4636	0,1319	0,0444		OPh	0,3919	0,4590	0,1155	0,0336	LLE
0,6852	0,1269	0,0586	0,1294		UPh	0,6887	0,1077	0,0604	0,1432	
0,3930	0,4148	0,0700	0,1222	SLLE	Feed					
0,1599	0,7100	0,1141	0,0159		OPh	0,3165	0,5308	0,0828	0,0698	SLLE
0,7125	0,0354	0,0151	0,2371		UPh	0,6804	0,0591	0,0322	0,2283	
0,2375	0,2104	0,5202	0,0319	SLE	Feed					
0,2388	0,2116	0,5229	0,0265		OPh	0,2438	0,2160	0,5342	0,0060	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,3858	0,2678	0,2587	0,0877	SLE	Feed					
0,3862	0,2681	0,2632	0,0868		OPh	0,3923	0,2723	0,2631	0,0723	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,5161	0,1717	0,1700	0,1421	SLE	Feed					
0,5193	0,1728	0,1745	0,1369		OPh	0,4036	0,2866	0,2304	0,0795	SLLE
0	0	0	1		UPh	0,6154	0,0780	0,1217	0,1850	

**Tabelle B.26.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten von Sahandzhieva [4] zur Löslichkeit von NaCl in Lösungen aus (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM) bei 313,45 K mit Korrelationsergebnissen. (†) kennzeichnet Mischungen, bei denen der experimentell beobachtete Flüssig – Flüssig – Phasenzerrfall nicht vom Modell vorhergesagt wurde. Hier wurde die Löslichkeitsgrenze von NaCl im vorgegebenen ternären Lösungsmittel berechnet.

$\xi_{W,exp}$	$\xi_{P,exp}$	$\xi_{MIM,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$	Phasen		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{P,cal}$	$\xi_{MIM,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$	Phasen
0,5003	0,1678	0,2011	0,1309		Feed					
0,4988	0,1673	0,2039	0,1335	SLE	Oph	0,4300	0,2359	0,2462	0,0878	SLLE
0	0	0	1		UPh	0,5947	0,0855	0,1477	0,1721	
0,5657	0,1648	0,1179	0,1515		Feed					
0,3014	0,4183	0,2203	0,0600	LLE	Oph	0,3782	0,3713	0,1867	0,0638	LLE
0,6515	0,0834	0,0850	0,1801		UPh	0,6461	0,0762	0,0885	0,1892	
0,5169	0,2878	0,0695	0,1258		Feed					
0,2115	0,6323	0,1344	0,0218	LLE	Oph	0,3285	0,5264	0,1002	0,0449	LLE
0,7251	0,0532	0,0270	0,1947		UPh	0,6875	0,0715	0,0418	0,1991	
0,3185	0,4782	0,1486	0,0547		Feed					
0,2523	0,5501	0,1696	0,0280	LLE	Oph	0,3170	0,4760	0,1480	0,0589	SLE†
0,7025	0,0541	0,0389	0,2045		UPh	0	0	0	1	
0,3883	0,5235	0,0509	0,0374		Feed					
0,3449	0,5714	0,0564	0,0274	LLE	Oph	0,3375	0,5875	0,0546	0,0204	LLE
0,7404	0,1170	0,0211	0,1214		UPh	0,7217	0,1028	0,0271	0,1485	
0,4855	0,3032	0,1065	0,1048		Feed					
0,2844	0,5181	0,1648	0,0327	LLE	Oph	0,3562	0,4578	0,1375	0,0485	LLE
0,7020	0,0684	0,0462	0,1834		UPh	0,6738	0,0777	0,0616	0,1869	
0,1600	0,7664	0,0610	0,0127		Feed					
0,1600	0,7668	0,0610	0,0122	SLE	Oph	0,1616	0,7746	0,0616	0,0022	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,1704	0,6584	0,1559	0,0152		Feed					
0,1704	0,6585	0,1559	0,0152	SLE	Oph	0,1726	0,6669	0,1579	0,0026	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,3282	0,4354	0,1395	0,0969		Feed					
0,2121	0,5731	0,1821	0,0327	SLLE	Oph	0,3386	0,4492	0,1440	0,0682	SLE
0,6221	0,0405	0,0324	0,3050		UPh	0	0	0	1	
0,0952	0,5426	0,3139	0,0484		Feed					
0,0995	0,5670	0,3281	0,0055	SLE	Oph	0,1000	0,5700	0,3297	0,0002	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,1402	0,5811	0,2154	0,0634		Feed					
0,1477	0,6125	0,2270	0,0128	SLE	Oph	0,1495	0,6197	0,2297	0,0011	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,0408	0,5521	0,3875	0,0197		Feed					
0,0415	0,5622	0,3946	0,0018	SLE	Oph	0,0416	0,5632	0,3952	0,00003	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,4471	0,2563	0,0753	0,2213		Feed					
0,2078	0,6063	0,1645	0,0214	SLLE	Oph	0,3290	0,4856	0,1163	0,0691	SLLE
0,7122	0,0395	0,0261	0,2222		UPh	0,6701	0,0617	0,0470	0,2212	
0,0683	0,0864	0,8041	0,0412		Feed					
0,0742	0,0895	0,8307	0,0055	SLE	Oph	0,0712	0,0900	0,8387	0,00002	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,1627	0,2301	0,5759	0,0313		Feed					
0,1690	0,2353	0,5868	0,0089	SLE	Oph	0,1679	0,2373	0,5941	0,0007	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,1850	0,3929	0,3204	0,1017		Feed					
0,2046	0,4310	0,3502	0,0141	SLE	Oph	0,2052	0,4358	0,3552	0,0038	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,1173	0,5742	0,2637	0,0448		Feed					
0,1236	0,5980	0,2736	0,0048	SLE	Oph	0,1228	0,6009	0,2759	0,0005	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	

## B. Tabellarischer Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten

**Tabelle B.26.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten von Sahandzhieva [4] zur Löslichkeit von NaCl in Lösungen aus (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM) bei 313,45 K mit Korrelationsergebnissen. (<sup>†</sup>) kennzeichnet Mischungen, bei denen der experimentell beobachtete Flüssig – Flüssig – Phasenzerrfall nicht vom Modell vorhergesagt wurde. Hier wurde die Löslichkeitsgrenze von NaCl im vorgegebenen ternären Lösungsmittel berechnet.

$\xi_{W,exp}$	$\xi_{P,exp}$	$\xi_{MIM,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$	Phasen		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{P,cal}$	$\xi_{MIM,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$	Phasen
0,1530	0,7130	0,0941	0,0398		Feed					
0,1577	0,7312	0,0962	0,0150	SLE	Oph	0,1591	0,7412	0,0978	0,0019	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	

**Tabelle B.27.:** Vergleich von experimentellen Daten von Sahandzhieva [4] zur Löslichkeit von NaCl in Lösungen aus (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM) bei 333,2 K mit Korrelationsergebnissen. (<sup>†</sup>) kennzeichnet Mischungen, bei denen der experimentell beobachtete Flüssig – Flüssig – Phasenzerrfall nicht vom Modell vorhergesagt wurde. Hier wurde die Löslichkeitsgrenze von NaCl im vorgegebenen ternären Lösungsmittel berechnet.

$\xi_{W,exp}$	$\xi_{P,exp}$	$\xi_{MIM,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$	Phasen		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{P,cal}$	$\xi_{MIM,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$	Phasen
0,0995	0,6347	0,1940	0,0718		Feed					
0,1053	0,6793	0,2076	0,0066	SLE	Oph	0,1071	0,6837	0,2089	0,0003	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,0983	0,6451	0,1852	0,0714		Feed					
0,1063	0,6914	0,1985	0,0048	SLE	Oph	0,1058	0,6946	0,1994	0,0002	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,6305	0,0224	0,0783	0,2687		Feed					
0,6726	0,0239	0,0879	0,2199	SLE	Oph	0,6682	0,0238	0,0831	0,2248	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,5672	0,0196	0,1754	0,2377		Feed					
0,6068	0,0214	0,1877	0,1845	SLE	Oph	0,6074	0,0210	0,1877	0,1838	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,1132	0,7211	0,0842	0,0814		Feed					
0,1224	0,7793	0,0955	0,0073	SLE	Oph	0,1232	0,7847	0,0916	0,0005	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,4038	0,3417	0,1740	0,0805		Feed					
0,3227	0,4174	0,2111	0,0487	LLE	Oph	0,3827	0,3649	0,1816	0,0708	LLE
0,6684	0,0755	0,0701	0,1860		UPh	0,6397	0,0830	0,0890	0,1883	
0,4026	0,4119	0,1181	0,0674		Feed					
0,2972	0,5229	0,1472	0,0327	LLE	Oph	0,3597	0,4636	0,1274	0,0493	LLE
0,7105	0,0755	0,0416	0,1724		UPh	0,6724	0,0874	0,0591	0,1810	
0,4507	0,4192	0,0771	0,0531		Feed					
0,3943	0,4786	0,0880	0,0391	LLE	Oph	0,3723	0,5145	0,0869	0,0264	LLE
0,7056	0,1367	0,0392	0,1185		UPh	0,6970	0,1198	0,0463	0,1369	
0,5664	0,1644	0,1178	0,1513		Feed					
0,3243	0,3958	0,2260	0,0538	LLE	Oph	0,3872	0,3600	0,1834	0,0694	LLE
0,6542	0,0814	0,0826	0,1818		UPh	0,6389	0,0853	0,0913	0,1845	
0,2095	0,2374	0,5208	0,0324		Feed					
0,2130	0,2405	0,5275	0,0198	SLE	Oph	0,2159	0,2448	0,5370	0,0023	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,3875	0,2663	0,2588	0,0874		Feed					
0,3899	0,2680	0,2624	0,0816	SLE	Oph	0,3917	0,2692	0,2617	0,0774	SLE
0	0	0	1		UPh	0	0	0	1	
0,5192	0,1699	0,1695	0,1414		Feed					
0,5209	0,1704	0,1751	0,1387	SLE	Oph	0,4100	0,2764	0,2257	0,0879	SLLE
0	0	0	1		UPh	0,6064	0,0852	0,1247	0,1837	
0,5000	0,1692	0,2013	0,1296		Feed					
0,5008	0,1695	0,2063	0,1281	SLE	Oph	0,4384	0,2260	0,2389	0,0967	SLLE
0	0	0	1		UPh	0,5840	0,0943	0,1519	0,1698	

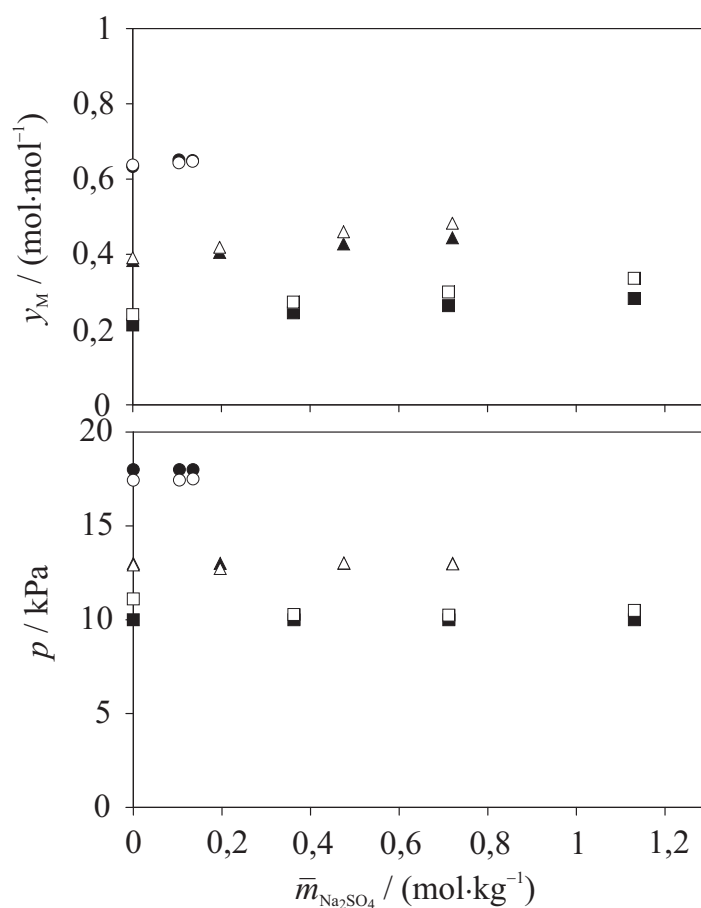
**Tabelle B.27.:** (Fortsetzung) Vergleich von experimentellen Daten von Sahandzhieva [4] zur Löslichkeit von NaCl in Lösungen aus (Wasser + 1-Propanol + 1-MIM) bei 333,2 K mit Korrelationsergebnissen. (†) kennzeichnet Mischungen, bei denen der experimentell beobachtete Flüssig – Flüssig – Phasenzerrfall nicht vom Modell vorhergesagt wurde. Hier wurde die Löslichkeitsgrenze von NaCl im vorgegebenen ternären Lösungsmittel berechnet.

$\xi_{W,exp}$	$\xi_{P,exp}$	$\xi_{MIM,exp}$	$\xi_{NaCl,exp}$	Phasen		$\xi_{W,cal}$	$\xi_{P,cal}$	$\xi_{MIM,cal}$	$\xi_{NaCl,cal}$	Phasen
0,3192	0,4778	0,1482	0,0549	LLE	Feed	0,3143	0,4705	0,1459	0,0692	SLE†
0,2476	0,5517	0,1704	0,0304		OPh					
0,7093	0,0533	0,0375	0,1999		UPh					
0,3883	0,5238	0,0507	0,0372	LLE	Feed	0,3308	0,5963	0,0547	0,0182	LLE
0,3387	0,5782	0,0553	0,0278		OPh					
0,7437	0,1165	0,0206	0,1193		UPh					
0,1602	0,7651	0,0619	0,0128	SLE	Feed	0,1620	0,7736	0,0626	0,0018	SLE
0,1603	0,7656	0,0630	0,0121		OPh					
0	0	0	1		UPh					
0,1706	0,6578	0,1560	0,0156	SLE	Feed	0,1730	0,6669	0,1581	0,0021	SLE
0,1710	0,6591	0,1583	0,0137		OPh					
0	0	0	1		UPh					
0,3329	0,4333	0,1379	0,0959	SLLE	Feed	0,3390	0,4412	0,1405	0,0793	SLE
0,2143	0,5771	0,1826	0,0261		OPh					
0,8208	0,0392	0,0307	0,1093		UPh					
0,0950	0,5498	0,3078	0,0474	SLE	Feed	0,0997	0,5770	0,3231	0,0002	SLE
0,0995	0,5733	0,3210	0,0066		OPh					
0	0	0	1		UPh					
0,1489	0,5752	0,2130	0,0628	SLE	Feed	0,1587	0,6130	0,2271	0,0012	SLE
0,1511	0,6060	0,2244	0,0127		OPh					
0	0	0	1		UPh					
0,0413	0,5488	0,3894	0,0205	SLE	Feed	0,0421	0,5603	0,3975	0,00002	SLE
0,0404	0,5586	0,3964	0,0030		OPh					
0	0	0	1		UPh					
0,0683	0,0837	0,7984	0,0496	SLE	Feed	0,0719	0,0881	0,8401	0,00001	SLE
0,0755	0,0876	0,8356	0,0053		OPh					
0	0	0	1		UPh					
0,1631	0,2310	0,5726	0,0333	SLE	Feed	0,1687	0,2388	0,5919	0,0006	SLE
0,1664	0,2360	0,5849	0,0125		OPh					
0	0	0	1		UPh					
0,1884	0,3944	0,3213	0,0959	SLE	Feed	0,2077	0,4348	0,3541	0,0034	SLE
0,2040	0,4272	0,3480	0,0208		OPh					
0	0	0	1		UPh					
0,1198	0,5811	0,2586	0,0405	SLE	Feed	0,1248	0,6054	0,2694	0,0004	SLE
0,1231	0,6008	0,2673	0,0080		OPh					
0	0	0	1		UPh					
0,1457	0,7211	0,0912	0,0420	SLE	Feed	0,1519	0,7518	0,0951	0,0012	SLE
0,1488	0,7446	0,0941	0,0108		OPh					
0	0	0	1		UPh					

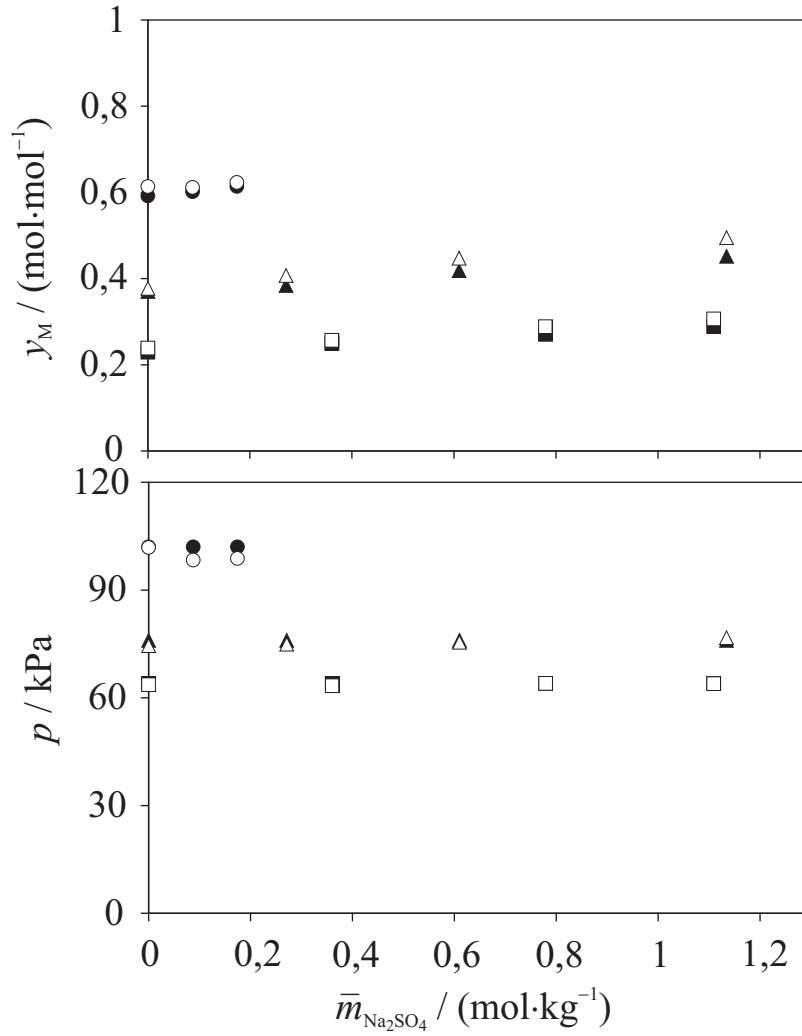


## C. Graphischer Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten

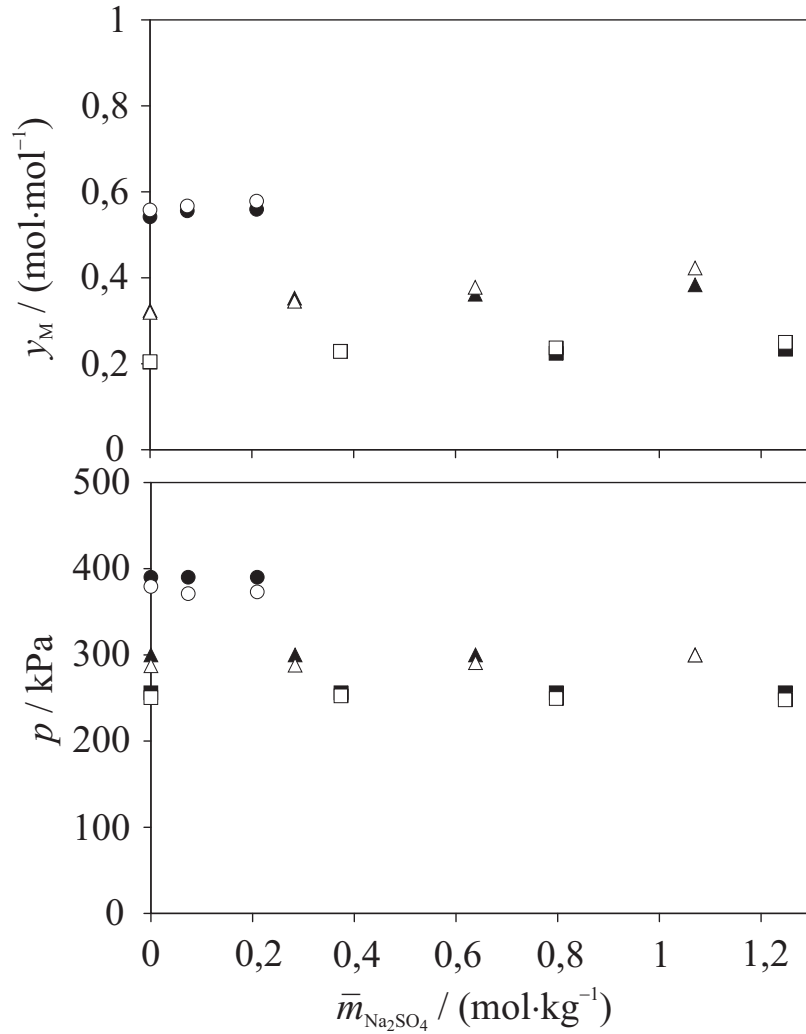
### C.1. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$



**Abbildung C.1.:** Molanteil von Methanol in der Gasphase (oben) und Gesamtdruck (unten) über der Molalität von Natriumsulfat in der Flüssigkeit bei  $T \approx 314 \text{ K}$ : Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen von Jödecke [2] (ausgefüllte Symbole) und Vorhersagen des Modells (leere Symbole): ( $\blacksquare, \square$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,036$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,08$ ; ( $\bullet, \circ$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,21$ .

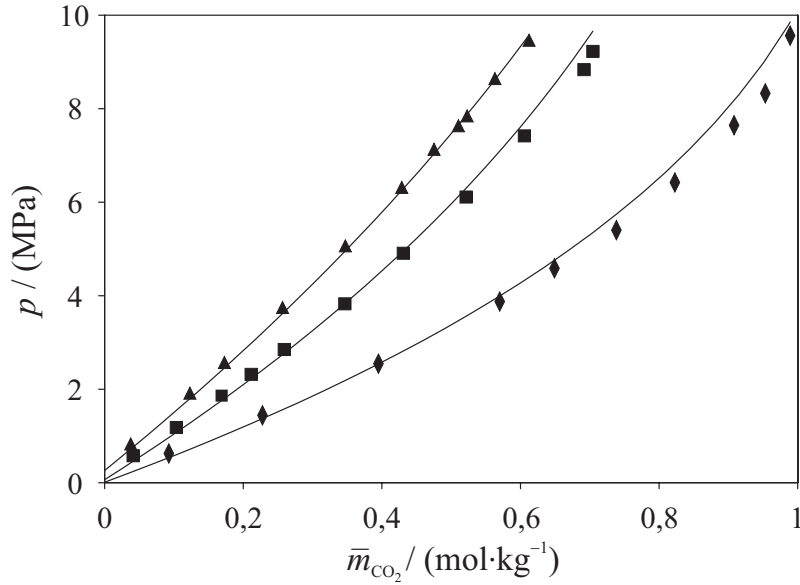


**Abbildung C.2.:** Molanteil von Methanol in der Gasphase (oben) und Gesamtdruck (unten) über der Molalität von Natriumsulfat in der Flüssigkeit bei  $T \approx 354$  K: Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen von Jödecke [2] (ausgefüllte Symbole) und Vorhersagen des Modells (leere Symbole): ( $\blacksquare, \square$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,038$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,084$ ; ( $\bullet, \circ$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,22$ .

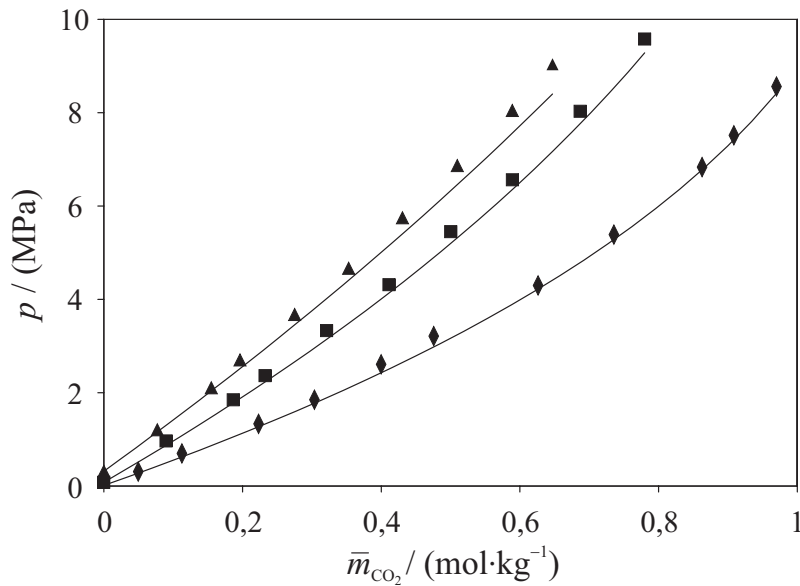


**Abbildung C.3.:** Molanteil von Methanol in der Gasphase (oben) und Gesamtdruck (unten) über der Molalität von Natriumsulfat in der Flüssigkeit bei  $T \approx 394 \text{ K}$ : Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen von Jödecke [2] (ausgefüllte Symbole) und Vorhersagen des Modells (leere Symbole): ( $\blacksquare, \square$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,038$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,075$ ; ( $\bullet, \circ$ )  $\tilde{x}_M \approx 0,21$ .

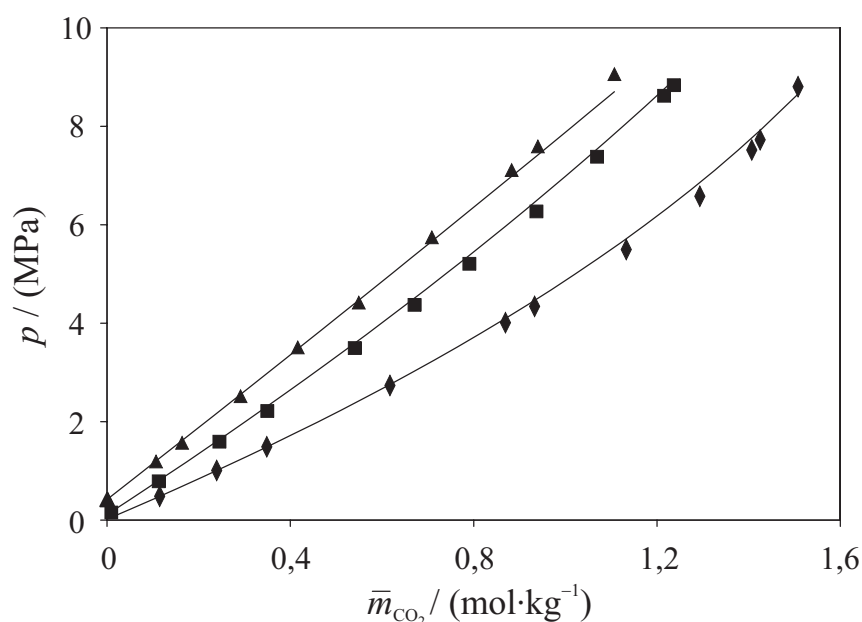
## C.2. $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$



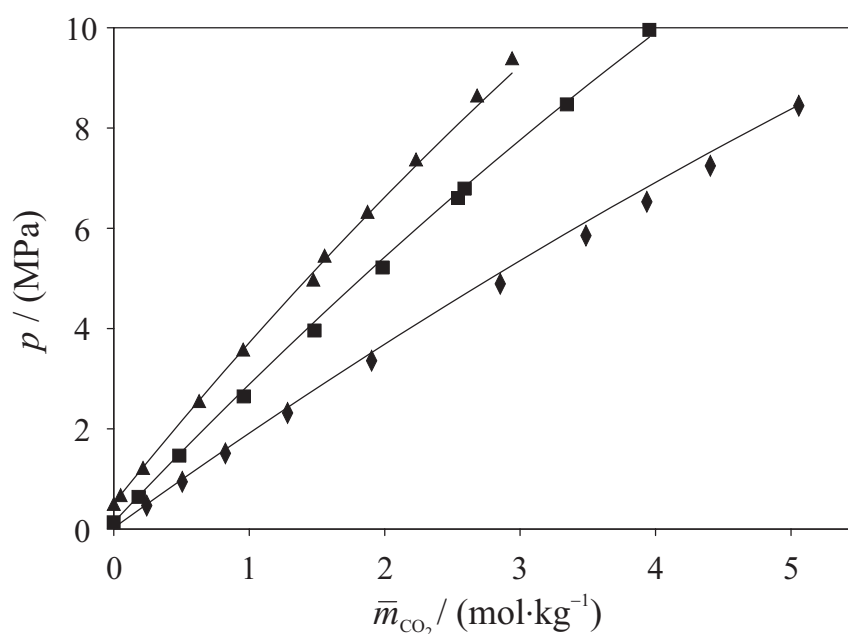
**Abbildung C.4.:** Gesamtdruck im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ ) bei  $\tilde{x}_M = 0,0494$  und  $\tilde{m}_{\text{NaCl}} = 1,74 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen: (◆)  $T = 313,7 \text{ K}$ ; (■)  $T = 354,4 \text{ K}$ ; (▲)  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Korrelation.



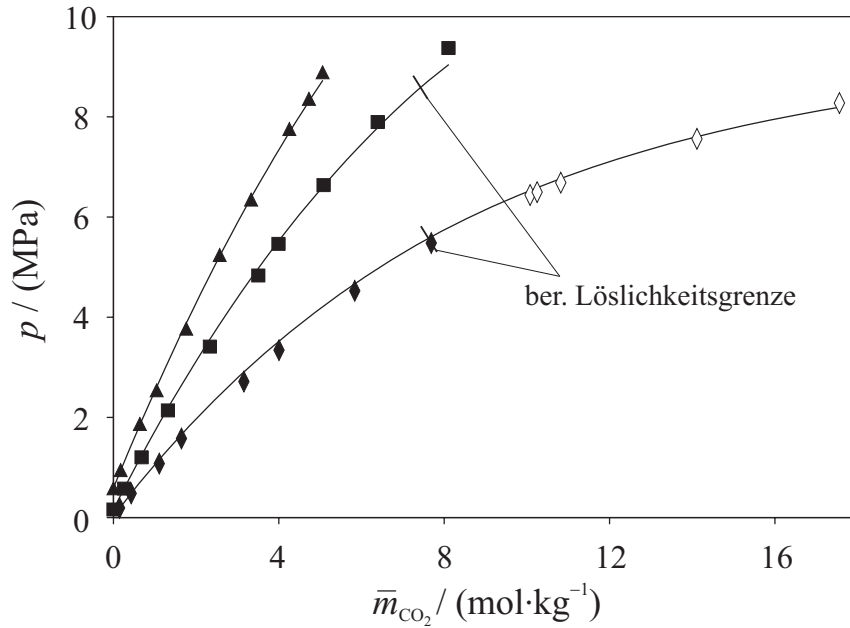
**Abbildung C.5.:** Gesamtdruck im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ ) bei  $\tilde{x}_M = 0,102$  und  $\tilde{m}_{\text{NaCl}} = 2,002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen: (◆)  $T = 313,7 \text{ K}$ ; (■)  $T = 354,4 \text{ K}$ ; (▲)  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Korrelation.



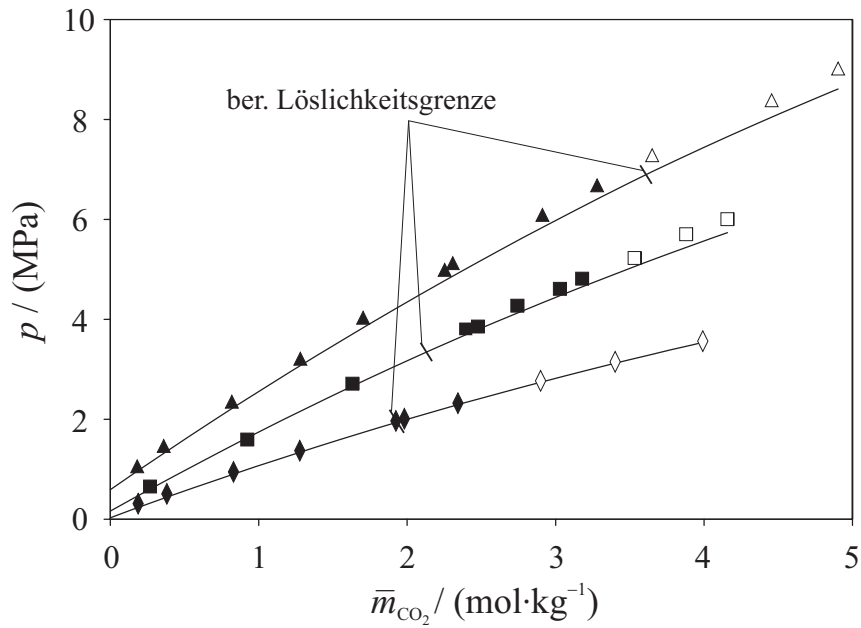
**Abbildung C.6.:** Gesamtdruck im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ ) bei  $\tilde{x}_M = 0,249$  und  $\bar{m}_{\text{NaCl}} = 2,034 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen: (◆)  $T = 313,7 \text{ K}$ ; (■)  $T = 354,4 \text{ K}$ ; (▲)  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Korrelation.



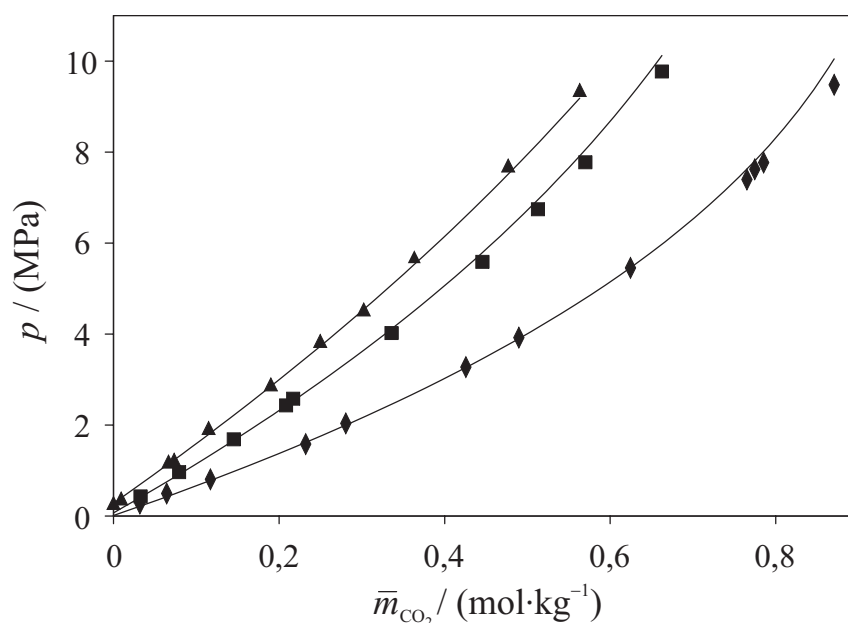
**Abbildung C.7.:** Gesamtdruck im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ ) bei  $\tilde{x}_M = 0,5$  und  $\bar{m}_{\text{NaCl}} = 0,709 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen: (◆)  $T = 313,7 \text{ K}$ ; (■)  $T = 354,4 \text{ K}$ ; (▲)  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Korrelation.



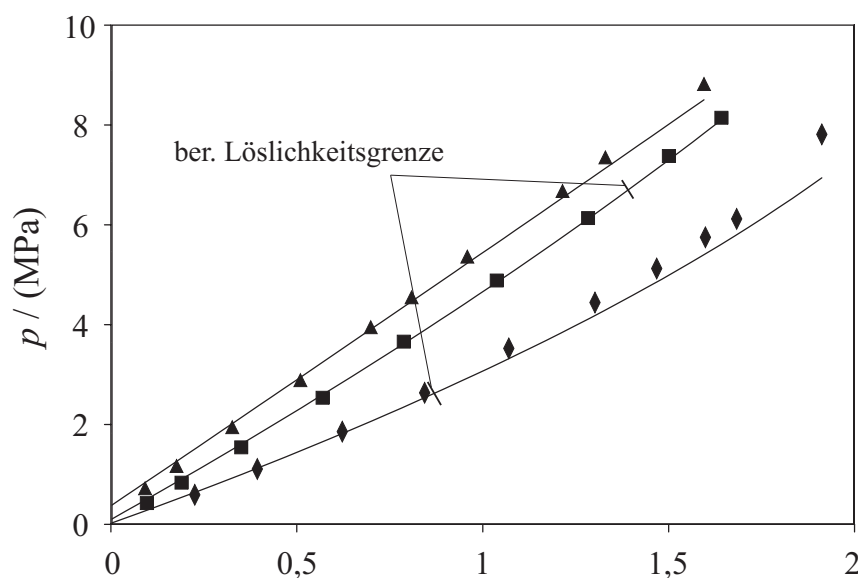
**Abbildung C.8.:** Gesamtdruck im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ ) bei  $\tilde{x}_M = 0,751$  und  $\tilde{m}_{\text{NaCl}} = 0,251 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen: ( $\blacklozenge, \diamond$ )  $T = 313,7 \text{ K}$ ; ( $\blacksquare$ )  $T = 354,4 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle$ )  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Korrelation.



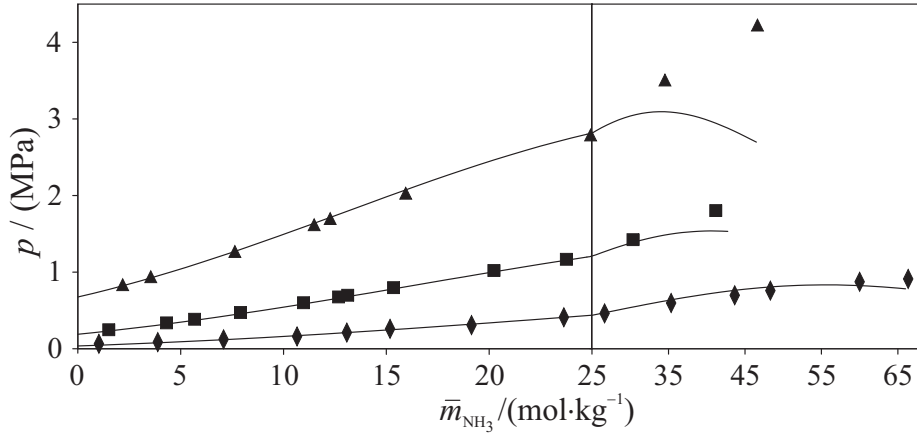
**Abbildung C.9.:** Gesamtdruck im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ ) bei  $\tilde{x}_M = 0,753$  und  $\tilde{m}_{\text{NaCl}} = 0,402 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen: ( $\blacklozenge, \diamond$ )  $T = 313,7 \text{ K}$ ; ( $\blacksquare, \square$ )  $T = 354,4 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Korrelation.



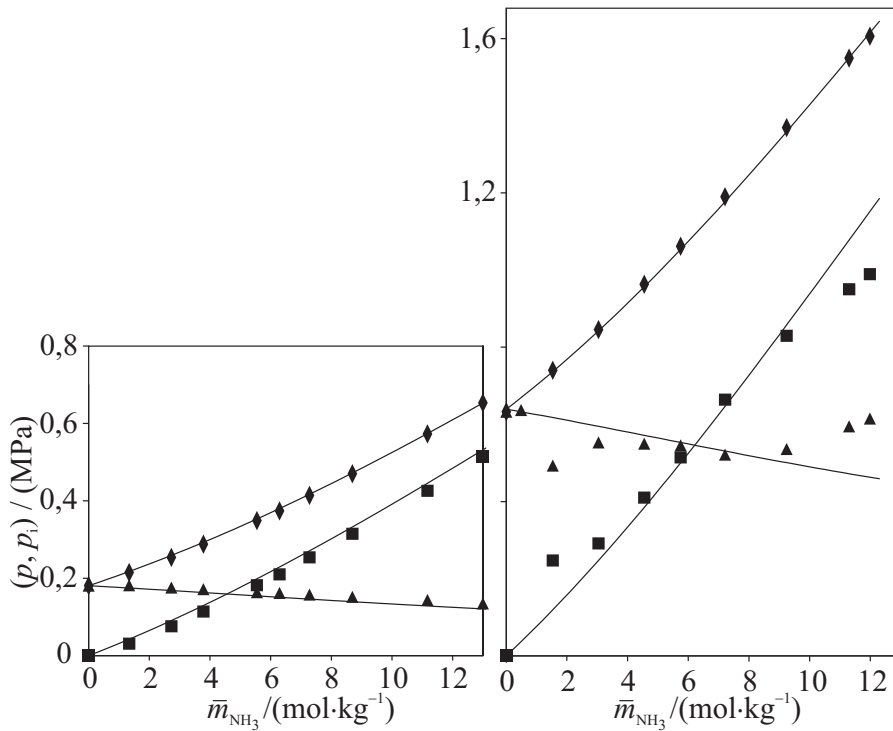
**Abbildung C.10.:** Gesamtdruck im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) bei  $\tilde{x}_M = 0,055$  und  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,916 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen: ( $\blacklozenge, \blacklozenge$ )  $T = 313,7 \text{ K}$ ; ( $\blacksquare$ )  $T = 354,4 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle$ )  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Korrelation.



**Abbildung C.11.:** Gesamtdruck im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) bei  $\tilde{x}_M = 0,245$  und  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,151 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] mit Korrelationsergebnissen: ( $\blacklozenge, \blacklozenge$ )  $T = 313,7 \text{ K}$ ; ( $\blacksquare, \square$ )  $T = 354,4 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Korrelation.

C.3.  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$ 

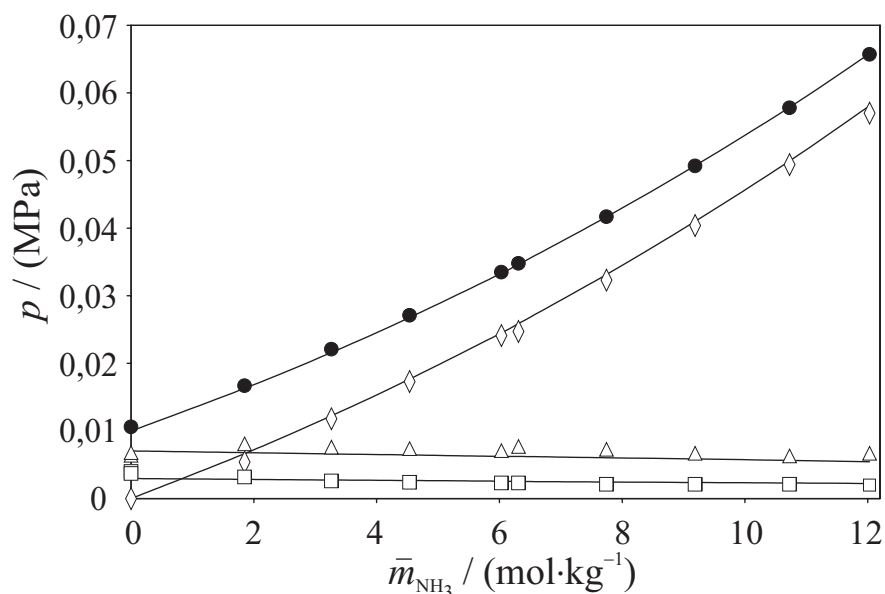
**Abbildung C.12.:** Löslichkeit von Ammoniak in Methanol. Vergleich von Messwerten von Xia [23] mit Korrelationsergebnissen: (♦)  $T = 313,75 \text{ K}$ ; (■)  $T = 354,35 \text{ K}$ ; (▲)  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Korrelation.



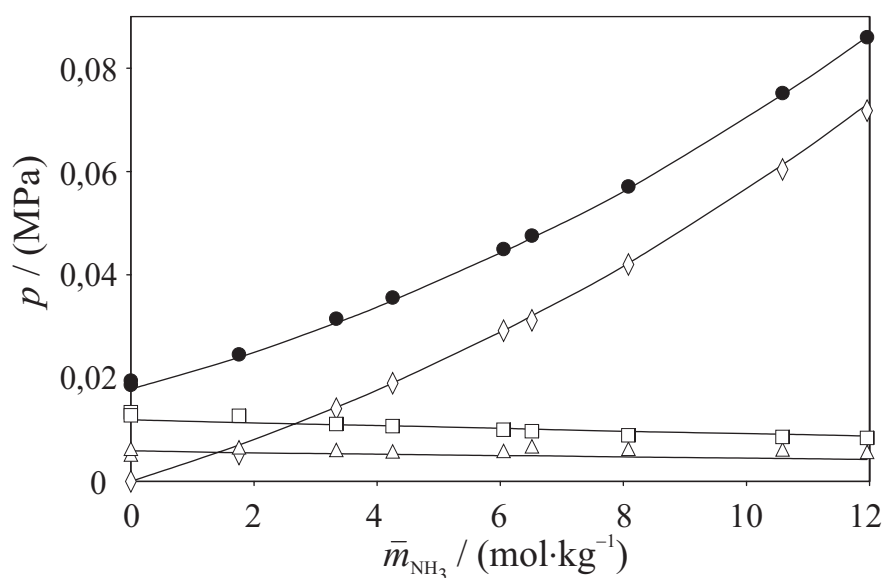
**Abbildung C.13.:** Löslichkeit von Ammoniak in Methanol. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] mit Korrelationsergebnissen (links:  $T = 353,1 \text{ K}$ , rechts:  $T = 393,05 \text{ K}$ ): (♦)  $p$ ; (■)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (▲)  $p_{\text{M}}$ ; (—) Korrelation.



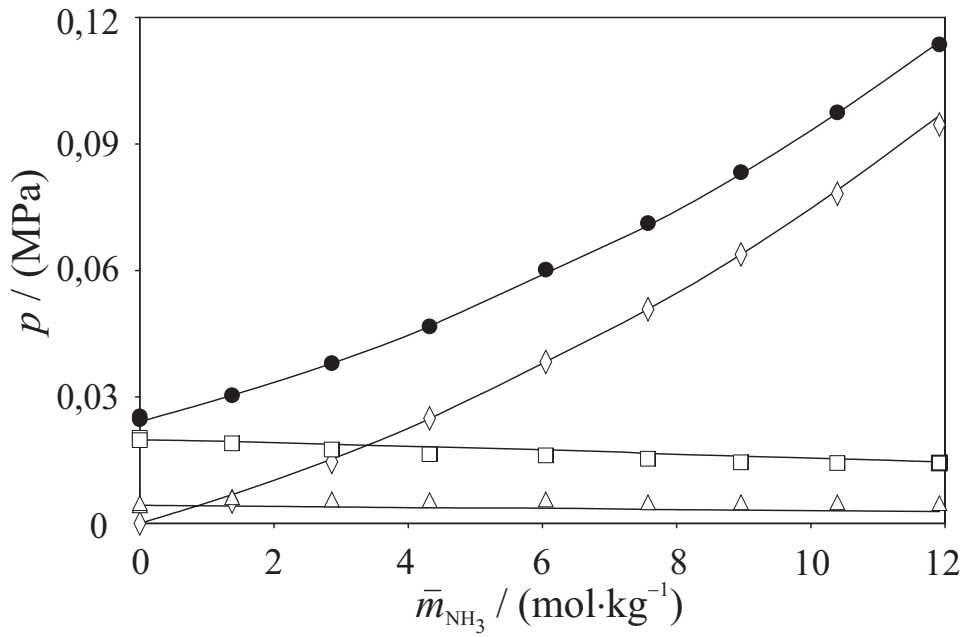
## C.4. H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>OH + NH<sub>3</sub>



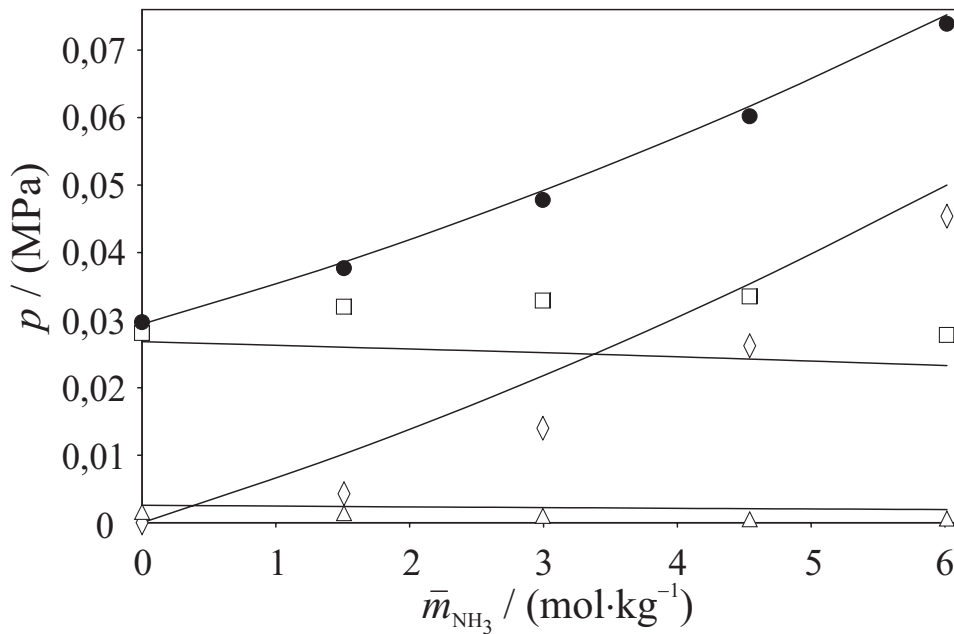
**Abbildung C.14.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 313 \text{ K}$  und  $\tilde{x}_M \approx 0,05$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (—) Korrelation.



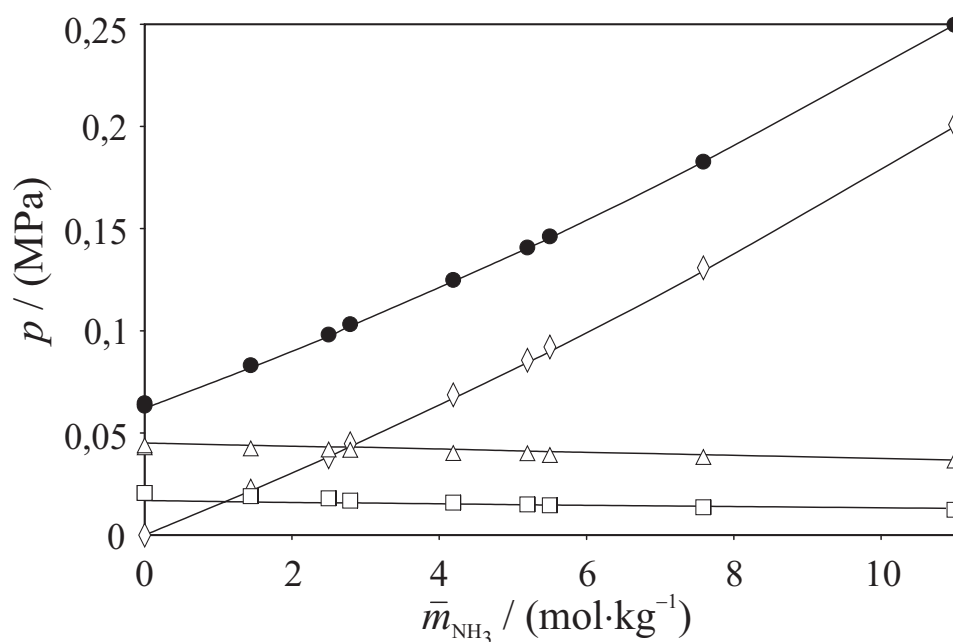
**Abbildung C.15.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 313 \text{ K}$  und  $\tilde{x}_M \approx 0,25$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (—) Korrelation.



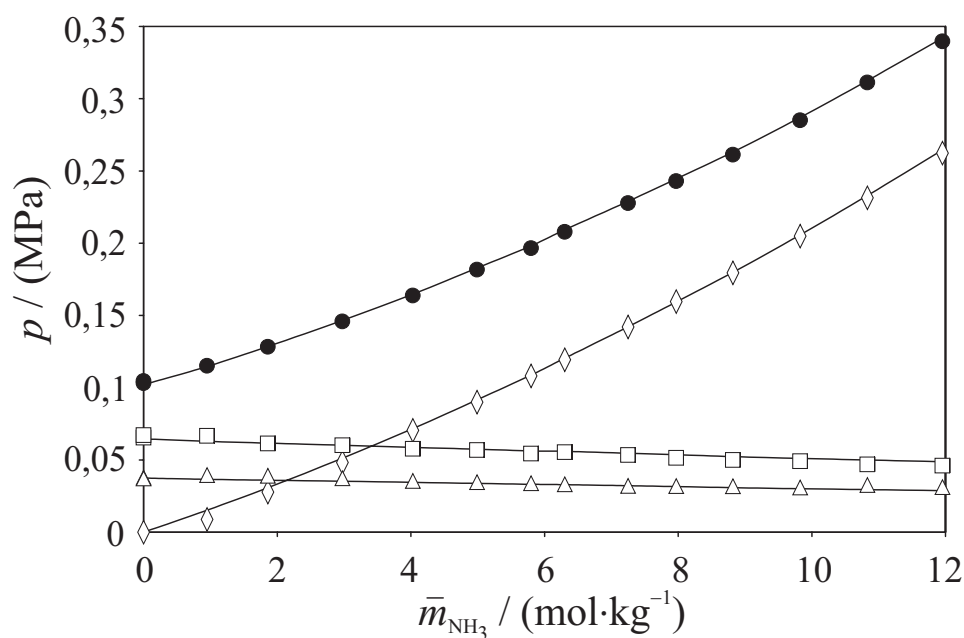
**Abbildung C.16.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 313$  K und  $\tilde{x}_M \approx 0,5$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (—) Korrelation.



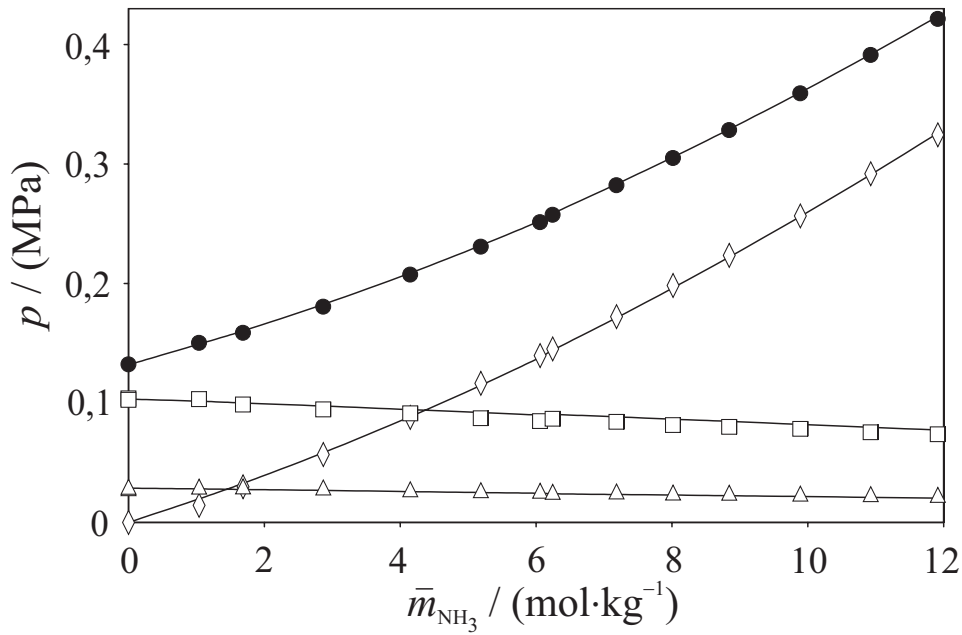
**Abbildung C.17.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 313,15$  K und  $\tilde{x}_M \approx 0,73$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (—) Korrelation.



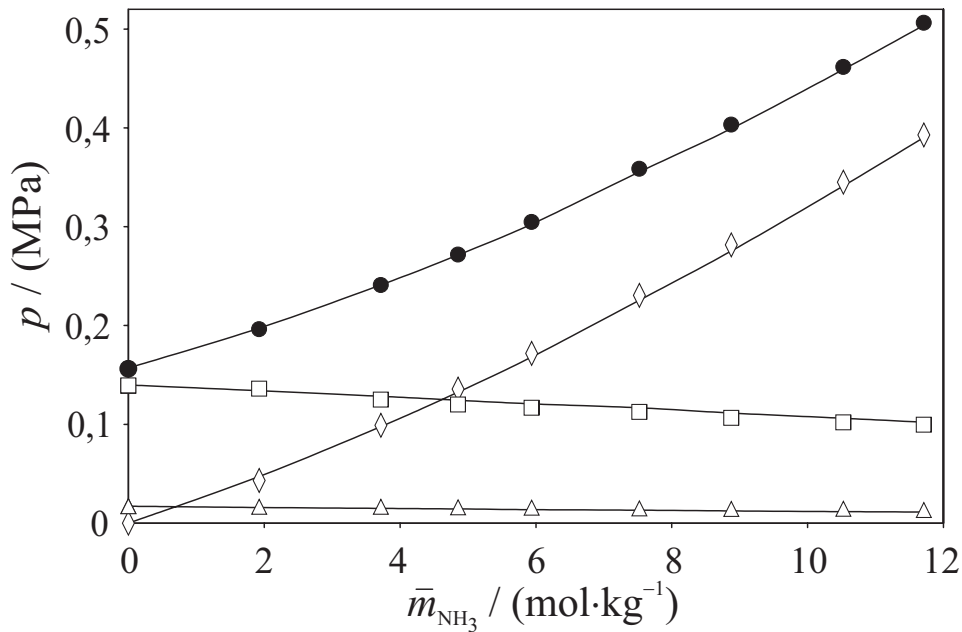
**Abbildung C.18.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353 \text{ K}$  und  $\tilde{x}_M \approx 0,05$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (—) Korrelation.



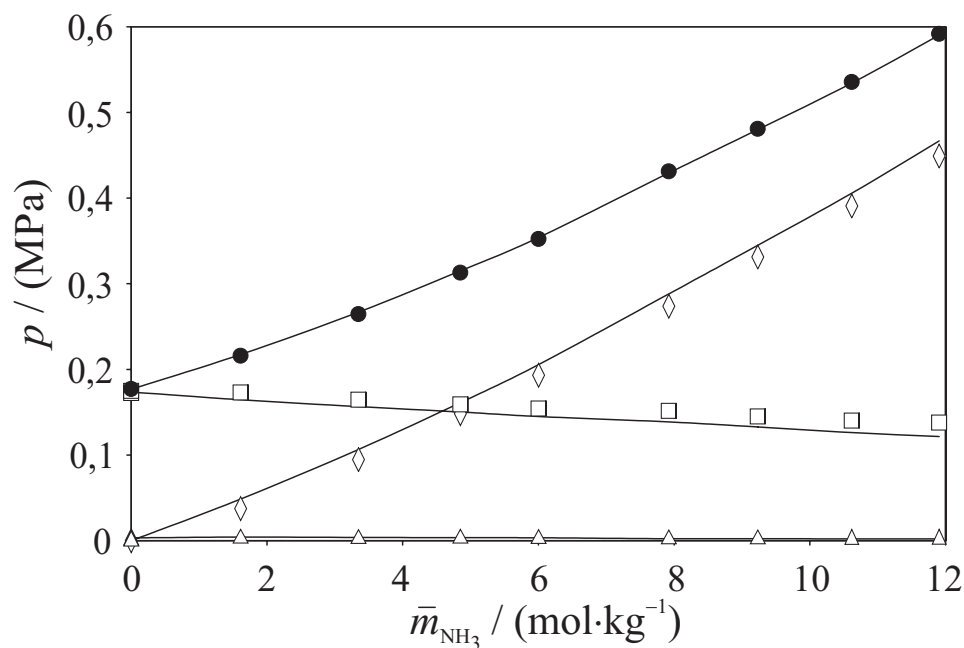
**Abbildung C.19.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353 \text{ K}$  und  $\tilde{x}_M \approx 0,25$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (—) Korrelation.



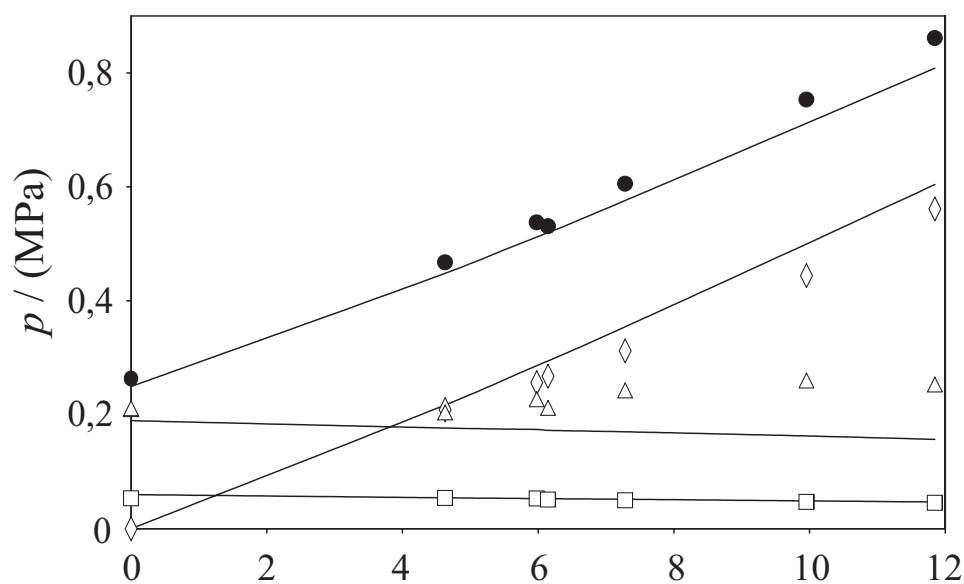
**Abbildung C.20.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K und  $\tilde{x}_M \approx 0,49$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (—) Korrelation.



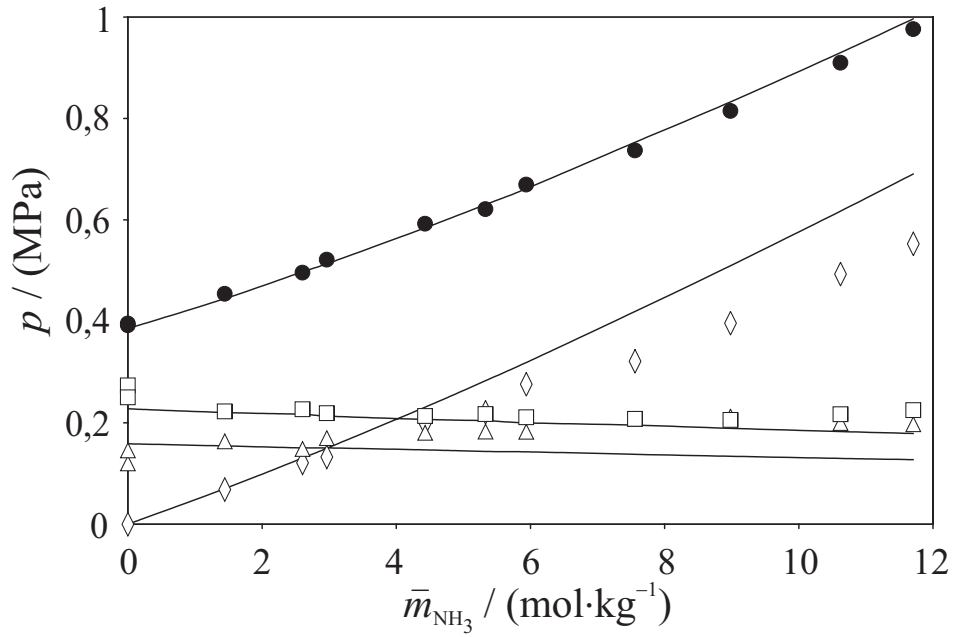
**Abbildung C.21.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K und  $\tilde{x}_M \approx 0,75$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (—) Korrelation.



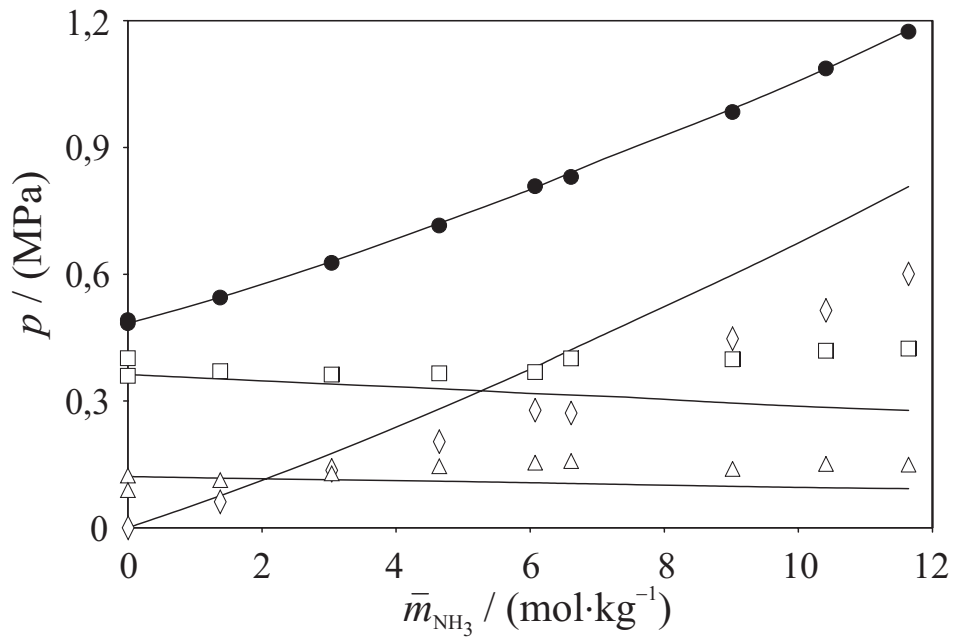
**Abbildung C.22.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K und  $\tilde{x}_M \approx 0,95$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (—) Korrelation.



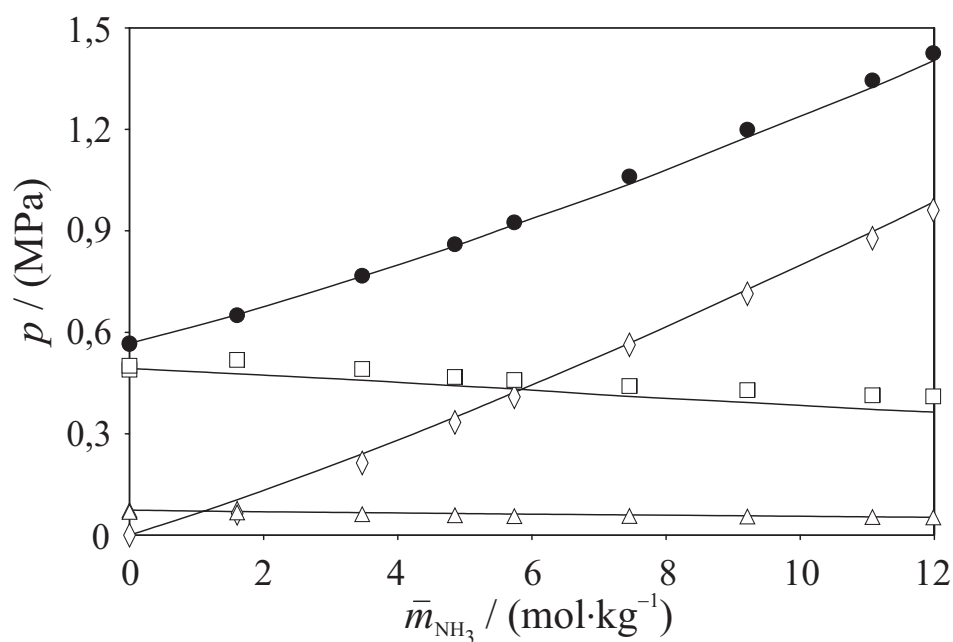
**Abbildung C.23.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K und  $\tilde{x}_M \approx 0,049$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (—) Korrelation.



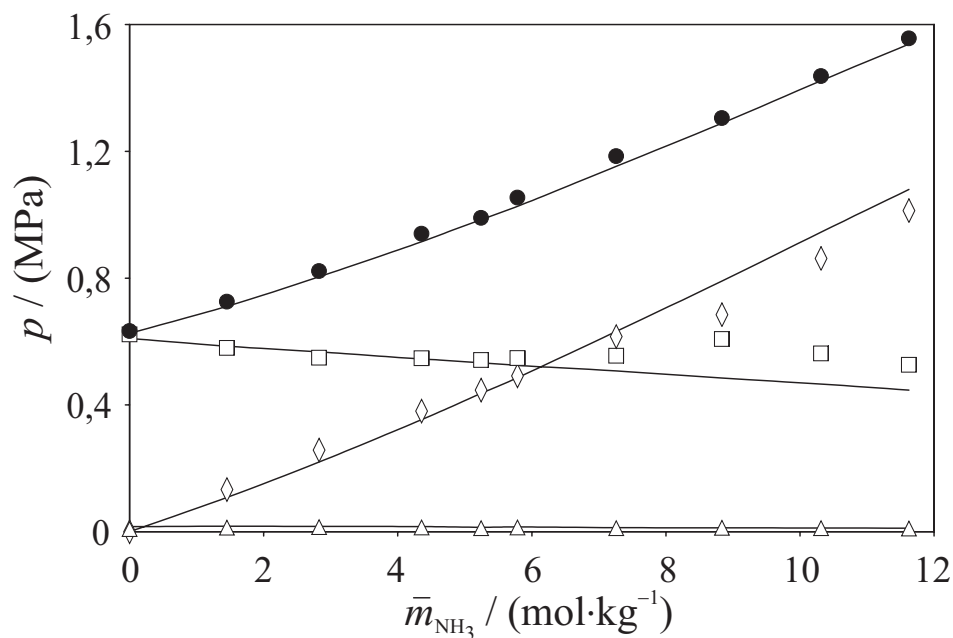
**Abbildung C.24.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K und  $\tilde{x}_M \approx 0,25$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (—) Korrelation.



**Abbildung C.25.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K und  $\tilde{x}_M \approx 0,5$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (—) Korrelation.

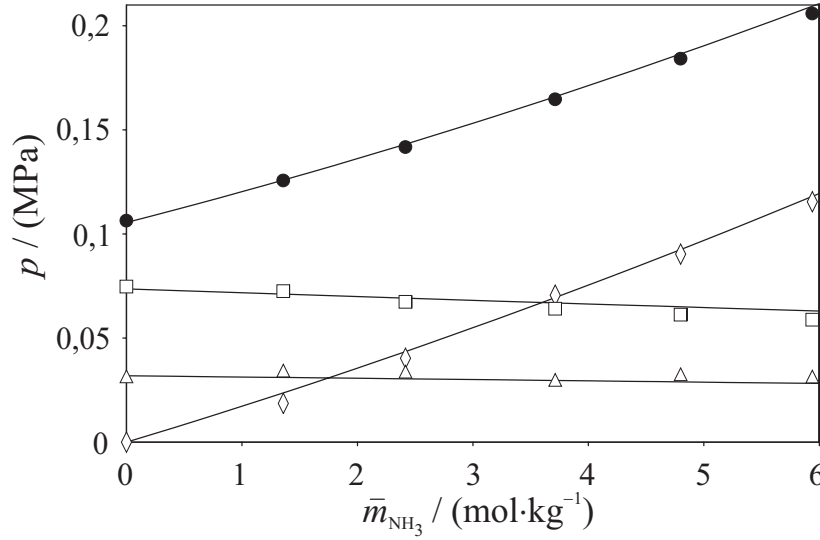


**Abbildung C.26.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K und  $\tilde{x}_M \approx 0,75$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (—) Korrelation.

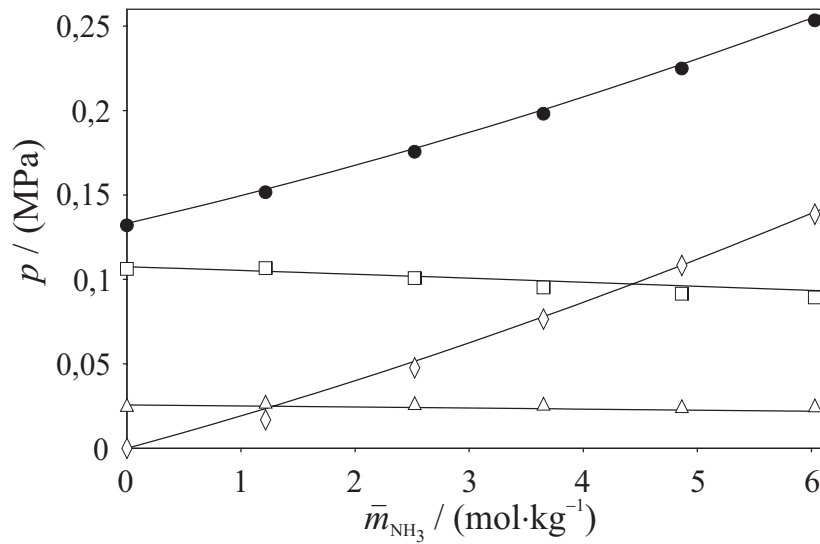


**Abbildung C.27.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K und  $\tilde{x}_M \approx 0,95$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (—) Korrelation.

## C.5. $H_2O + CH_3OH + NH_3 + NaCl/Na_2SO_4$

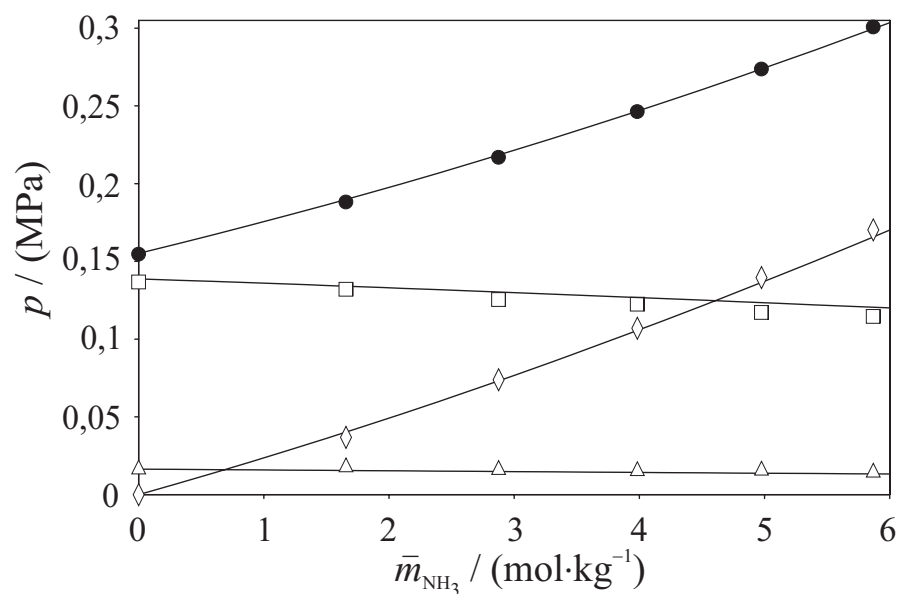


**Abbildung C.28.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen, salzhaltigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\bar{m}_{NaCl} \approx 2,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\tilde{x}_M \approx 0,25$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (—) Korrelation.

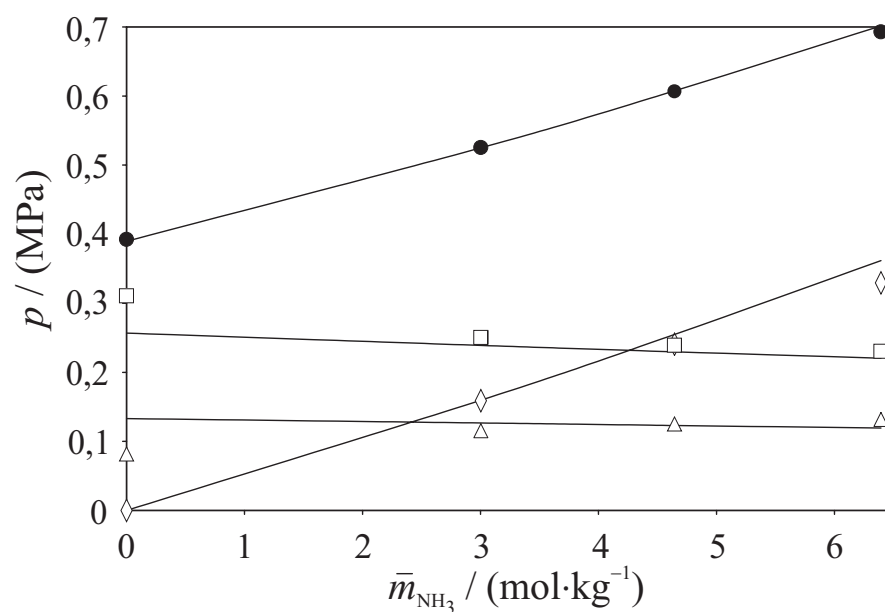


**Abbildung C.29.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen, salzhaltigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\bar{m}_{NaCl} \approx 0,73 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\tilde{x}_M \approx 0,5$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (—) Korrelation.

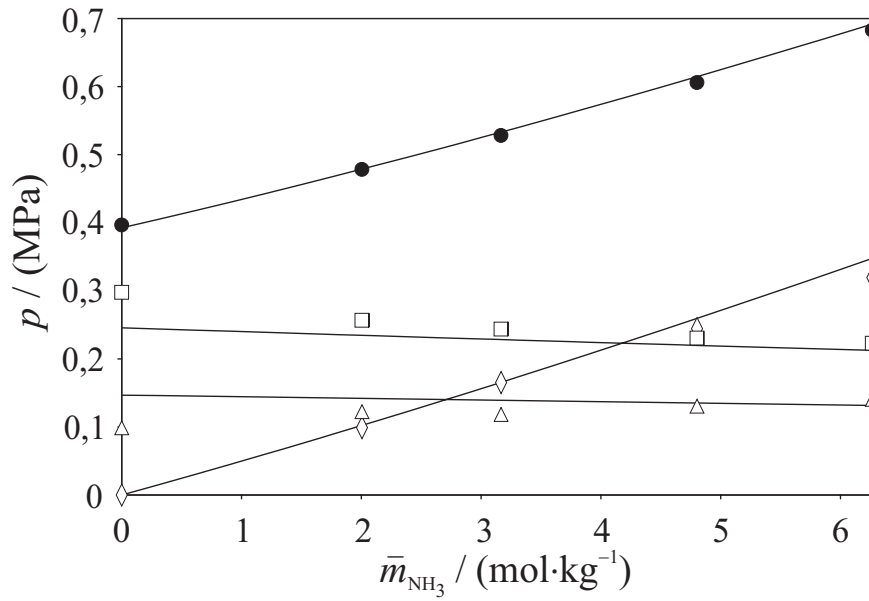




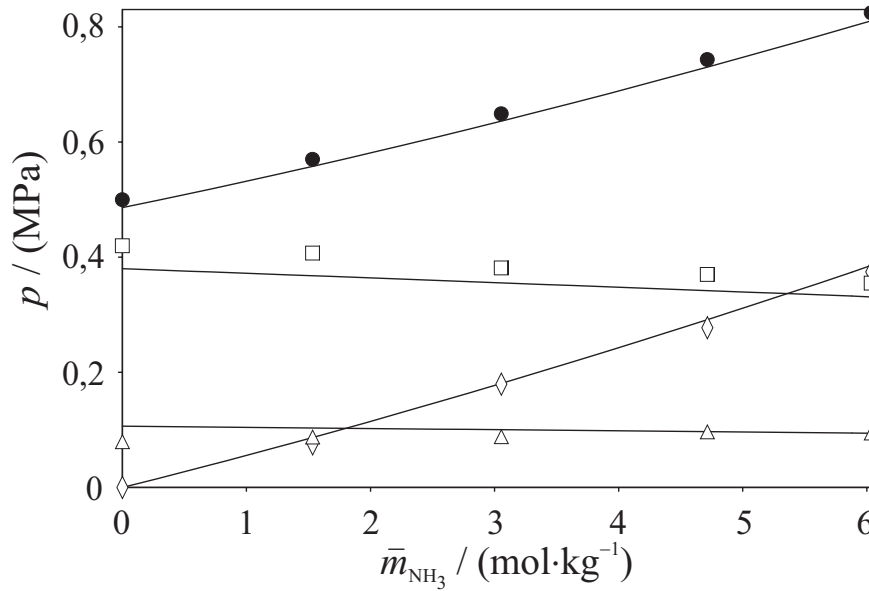
**Abbildung C.30.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen, salzhaltigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353 \text{ K}$ ,  $\bar{m}_{\text{NaCl}} \approx 0,25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\tilde{x}_M \approx 0,75$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (Δ)  $p_W$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (—) Korrelation.



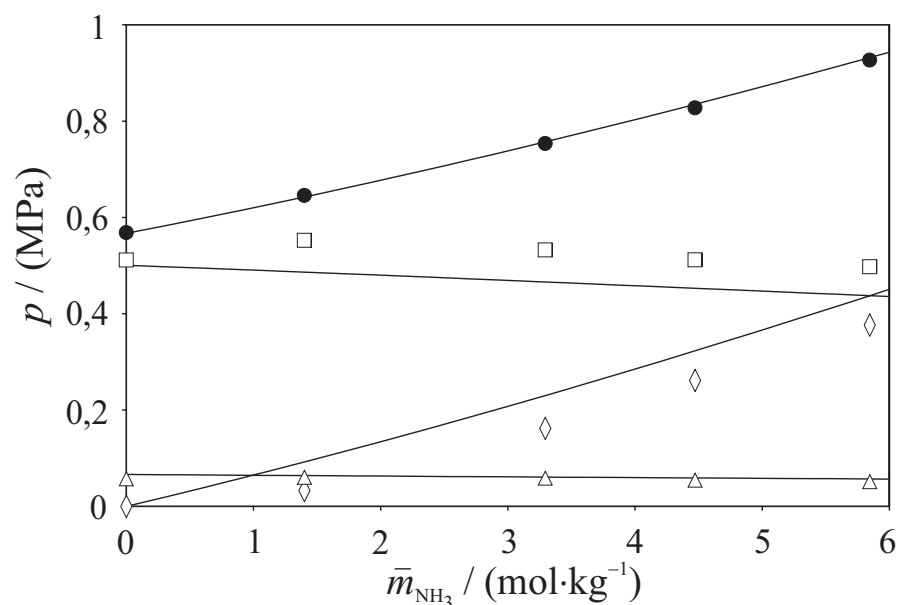
**Abbildung C.31.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen, salzhaltigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393 \text{ K}$ ,  $\bar{m}_{\text{NaCl}} \approx 2,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\tilde{x}_M \approx 0,25$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (Δ)  $p_W$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (—) Korrelation.



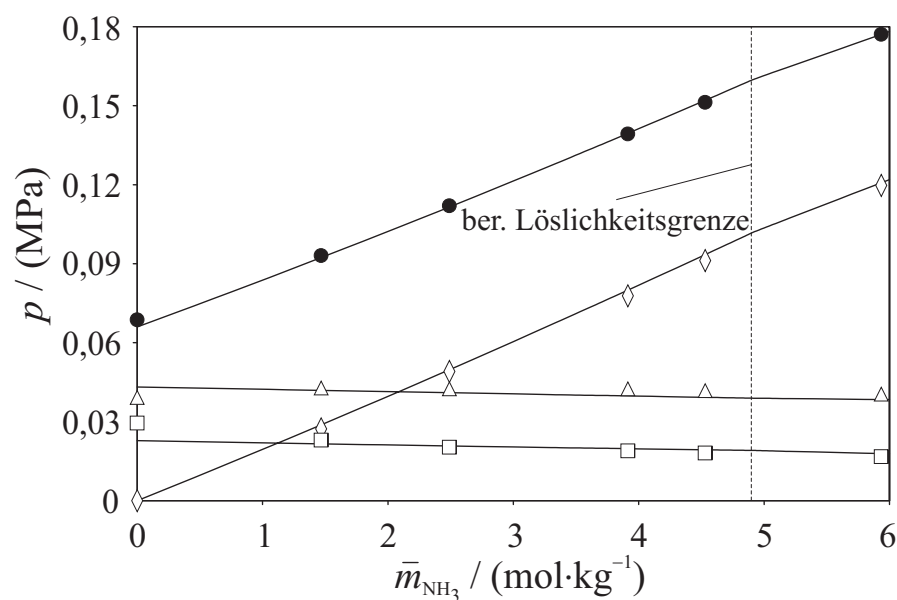
**Abbildung C.32.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen, salzhaltigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393 \text{ K}$ ,  $\bar{m}_{\text{NaCl}} \approx 1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\tilde{x}_M \approx 0,25$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (—) Korrelation.



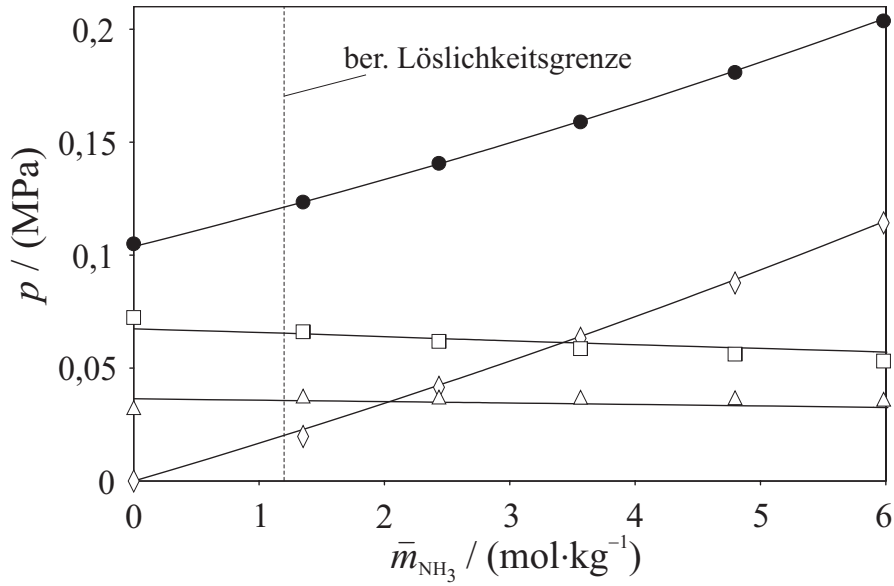
**Abbildung C.33.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen, salzhaltigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393 \text{ K}$ ,  $\bar{m}_{\text{NaCl}} \approx 1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\tilde{x}_M \approx 0,5$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (—) Korrelation.



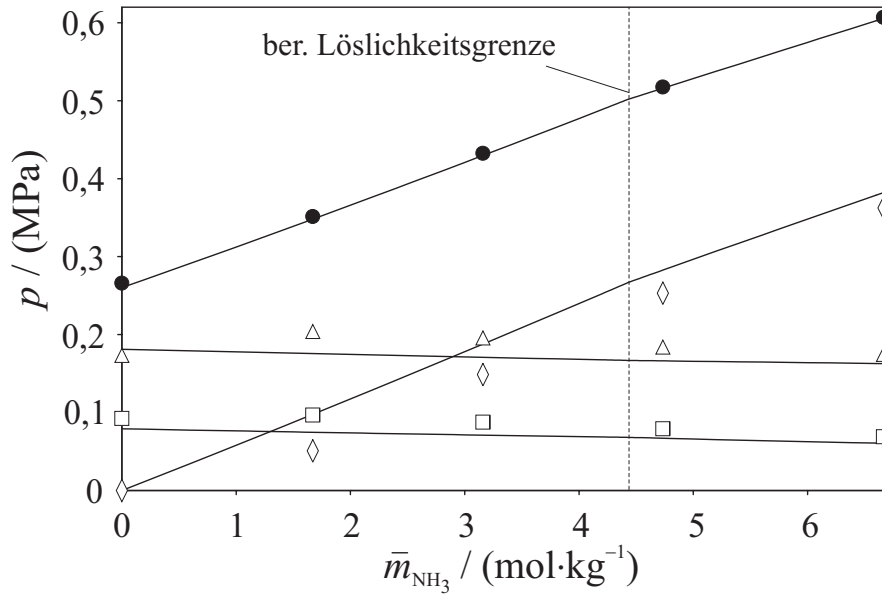
**Abbildung C.34.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen, salzhaltigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\bar{m}_{\text{NaCl}} \approx 0,37 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\tilde{x}_M \approx 0,76$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (—) Korrelation.



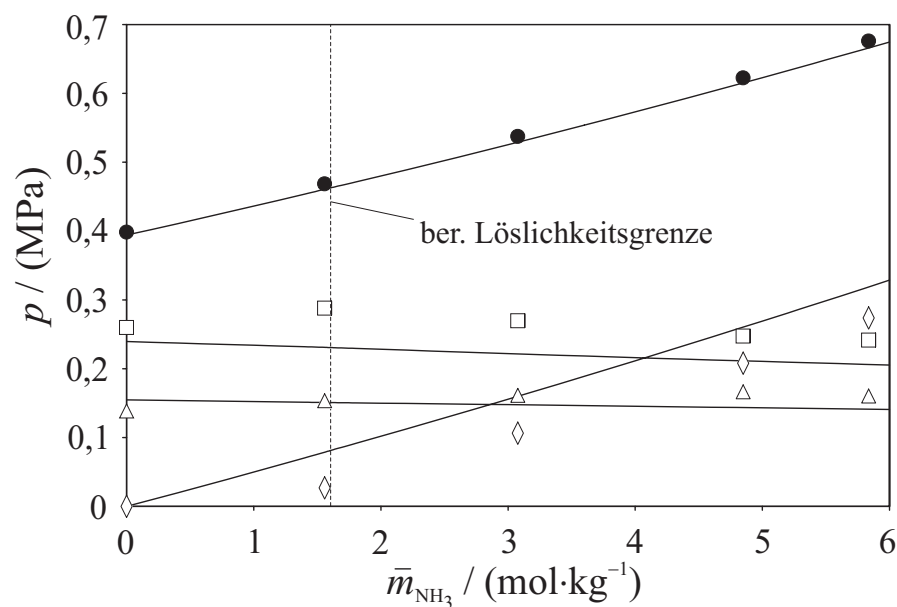
**Abbildung C.35.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen, salzhaltigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \approx 0,88 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\tilde{x}_M \approx 0,05$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (—) Korrelation.



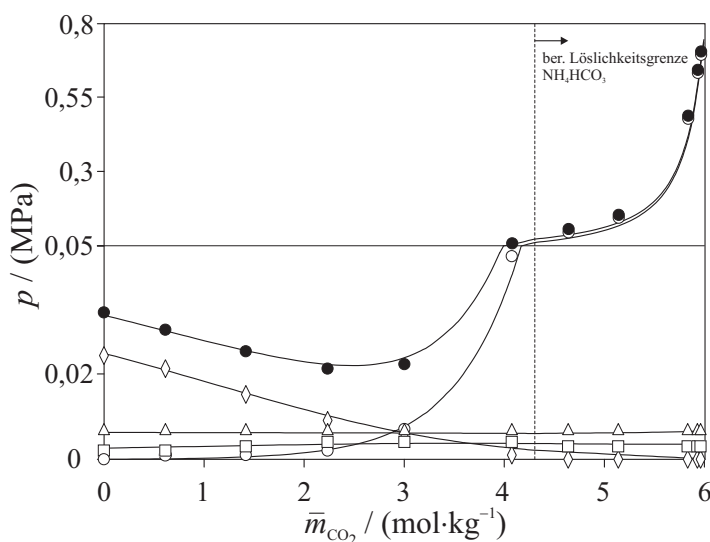
**Abbildung C.36.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen, salzhaltigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\bar{m}_{Na_2SO_4} \approx 0,15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\tilde{x}_M \approx 0,25$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (—) Korrelation.



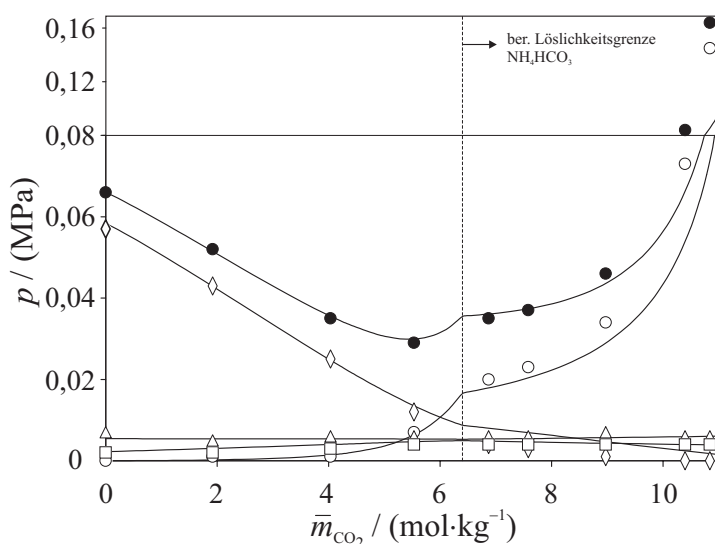
**Abbildung C.37.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen, salzhaltigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\bar{m}_{Na_2SO_4} \approx 1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\tilde{x}_M \approx 0,05$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (—) Korrelation.



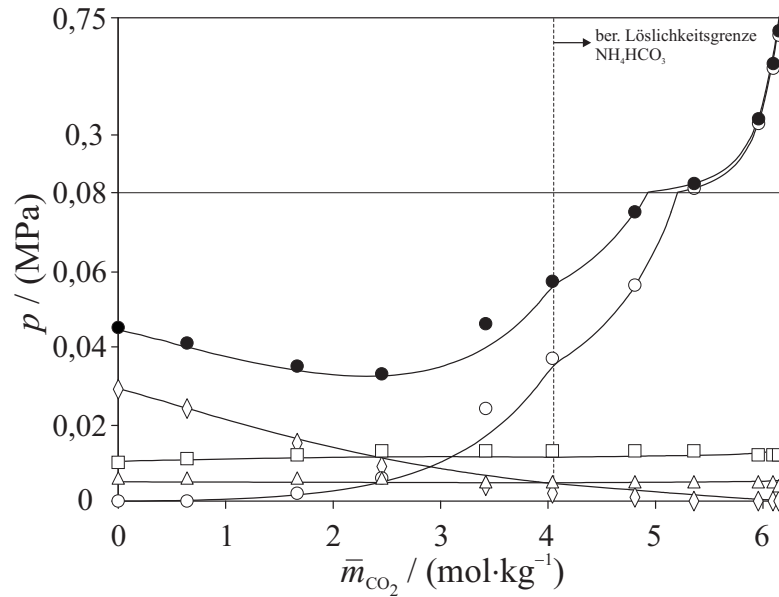
**Abbildung C.38.:** Löslichkeit von Ammoniak in wässrigen, salzhaltigen Methanollösungen. Vergleich von VLE Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393 \text{ K}$ ,  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \approx 0,15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\tilde{x}_M \approx 0,25$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (—) Korrelation.

C.6.  $H_2O + CH_3OH + CO_2 + NH_3$ 

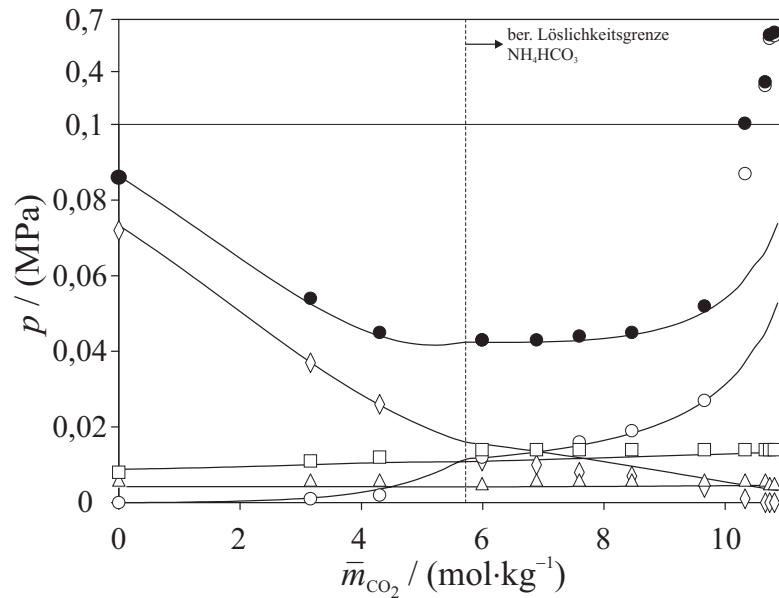
**Abbildung C.39.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 313$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,05$  und  $\tilde{m}_{NH_3} \approx 6,1$  mol · kg<sup>-1</sup> mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



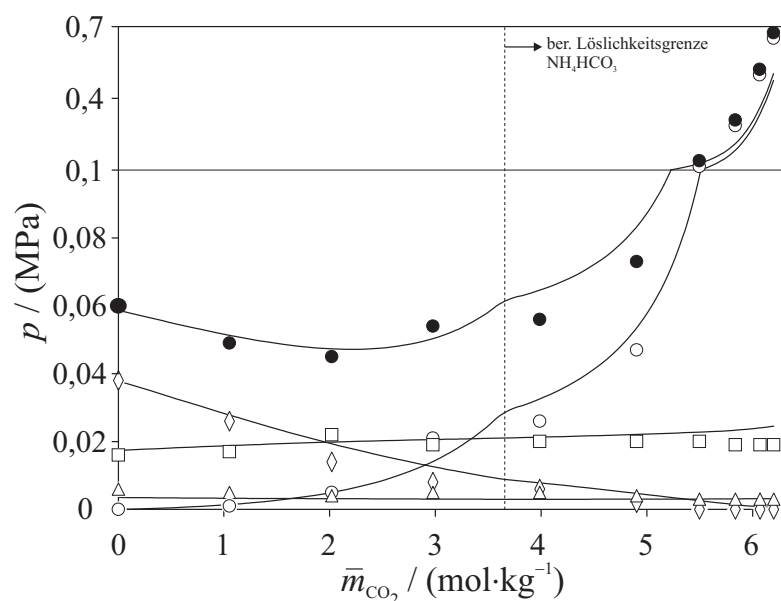
**Abbildung C.40.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 313$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,05$  und  $\tilde{m}_{NH_3} \approx 12,1$  mol · kg<sup>-1</sup> mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



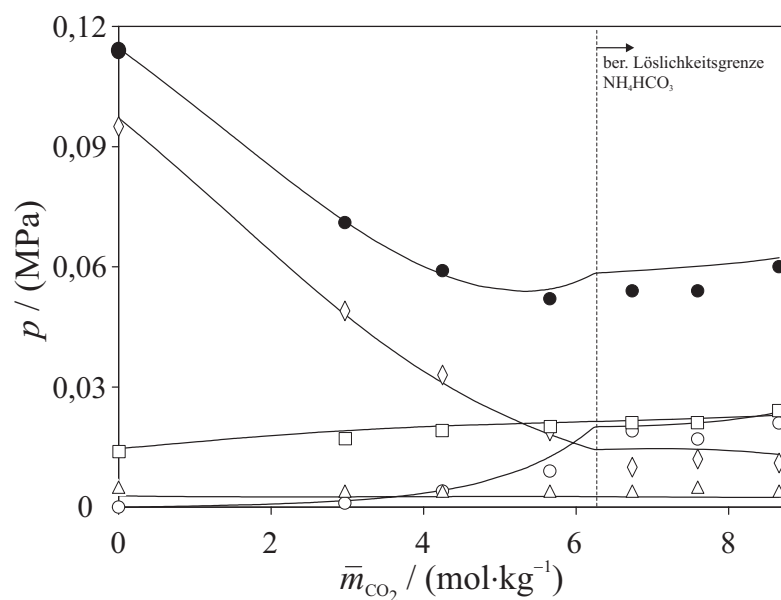
**Abbildung C.41.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 313$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,25$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 6,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



**Abbildung C.42.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 313$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,25$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 12,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.

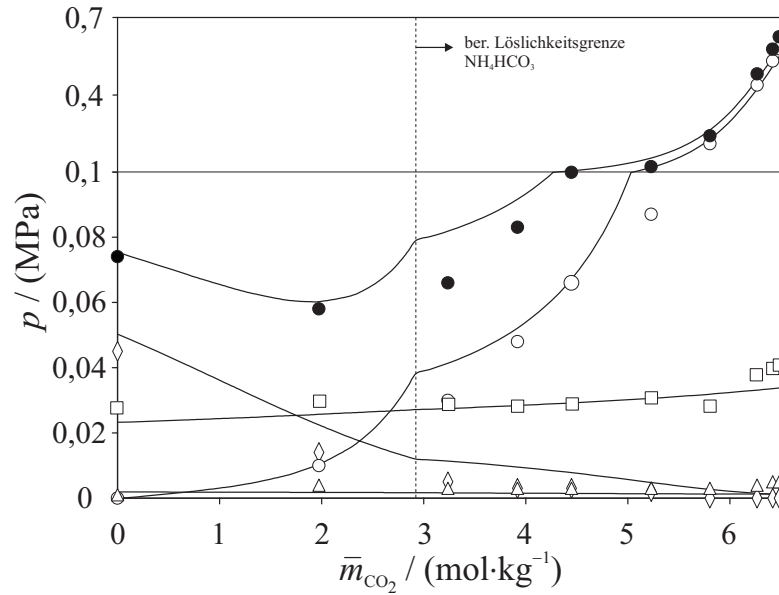


**Abbildung C.43.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Oben: Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 313$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,5$  und  $\tilde{m}_{NH_3} \approx 6,1$  mol · kg<sup>-1</sup> mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation. Unten: Vorhergesagte Spezieskonzentrationen.

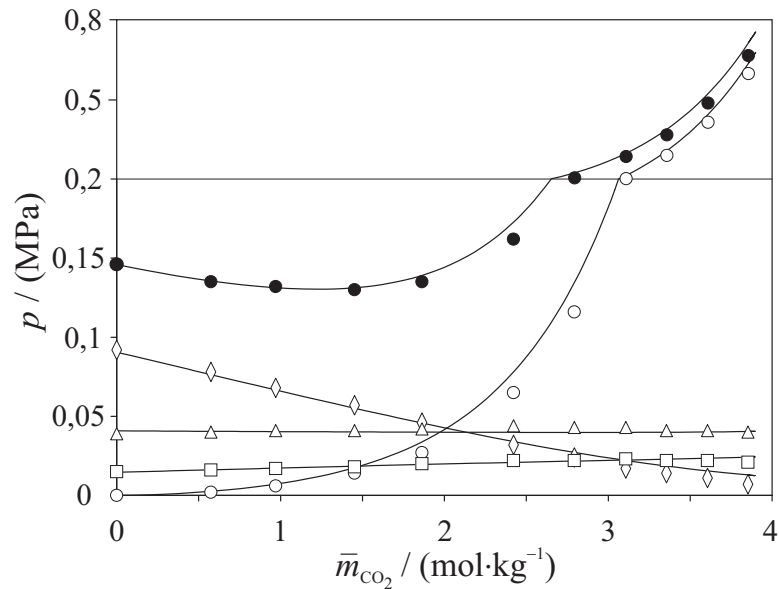


**Abbildung C.44.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 313$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,5$  und  $\tilde{m}_{NH_3} \approx 12,0$  mol · kg<sup>-1</sup> mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.

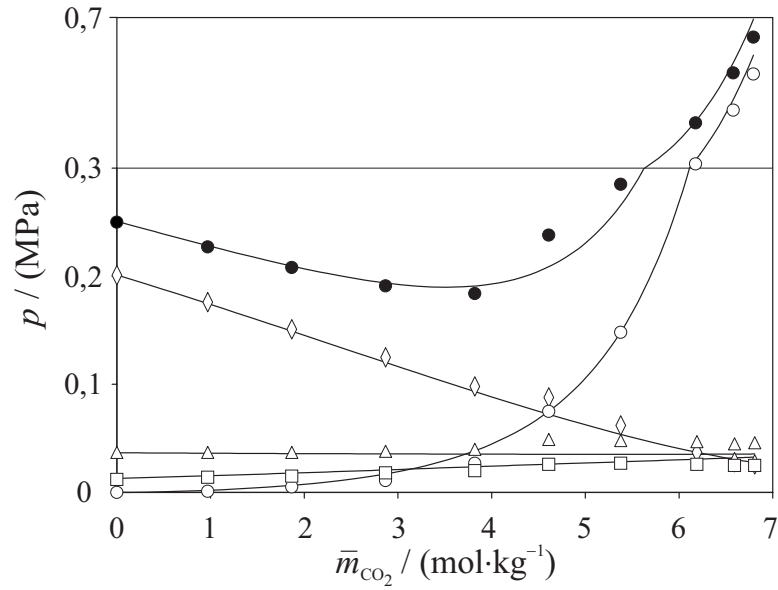




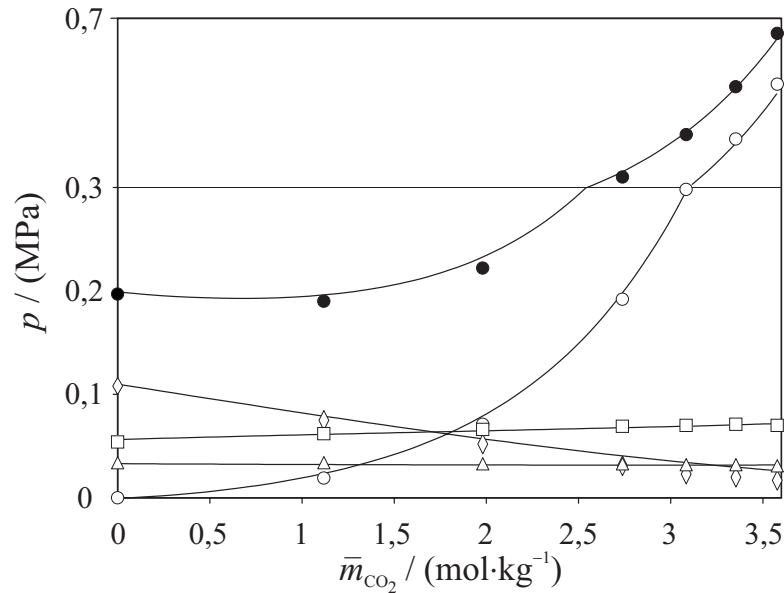
**Abbildung C.45.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 313$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,75$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 6,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



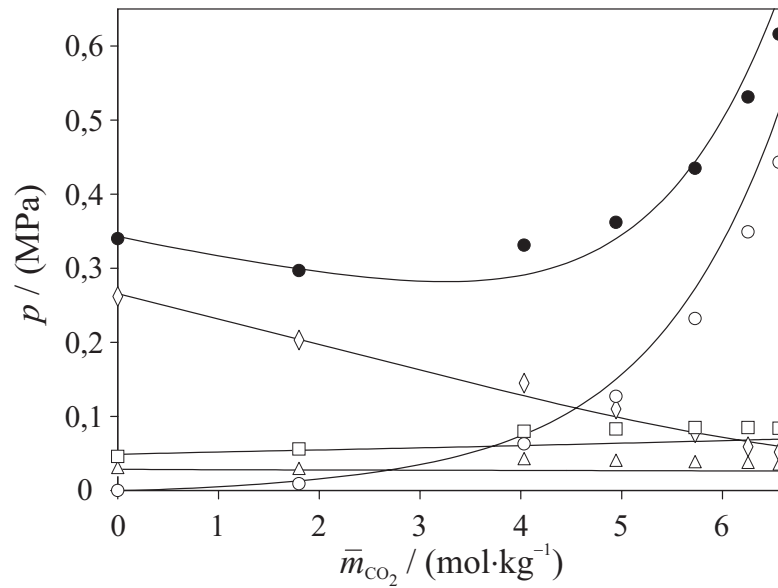
**Abbildung C.46.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,05$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 5,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



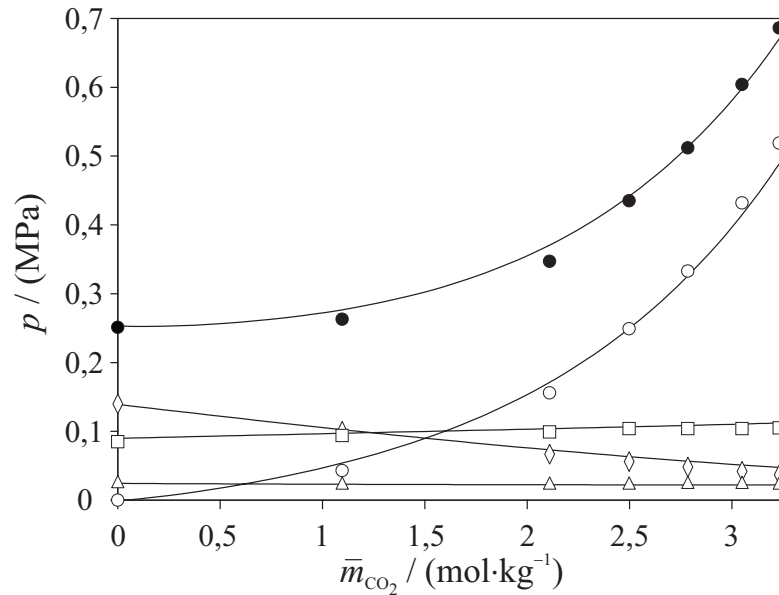
**Abbildung C.47.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,05$  und  $\bar{m}_{NH_3} \approx 11,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



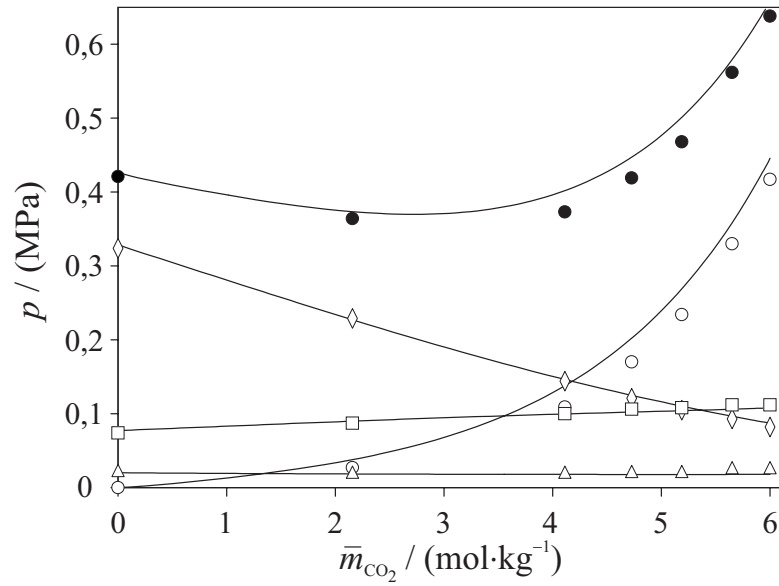
**Abbildung C.48.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,25$  und  $\bar{m}_{NH_3} \approx 5,9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



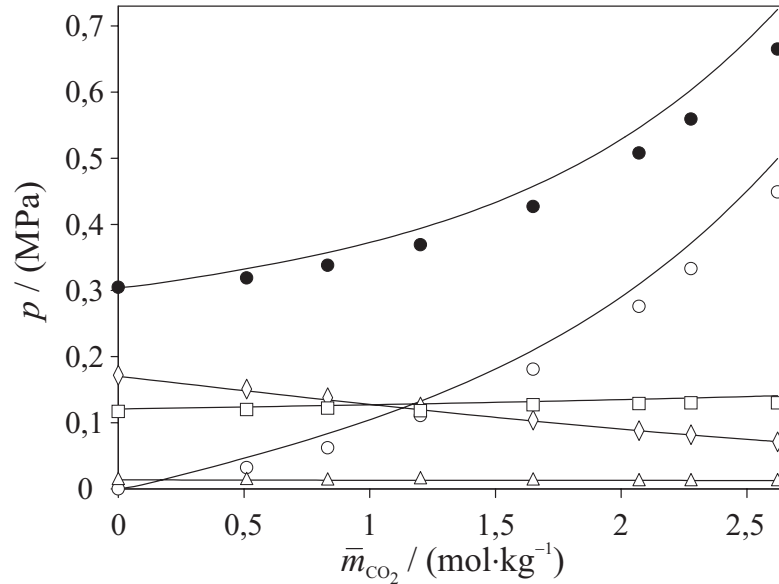
**Abbildung C.49.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,25$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 12,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



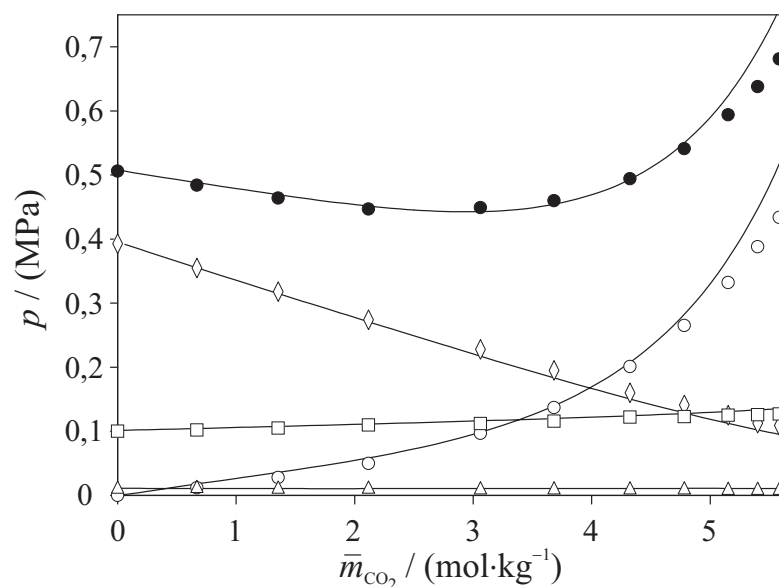
**Abbildung C.50.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,5$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 6,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



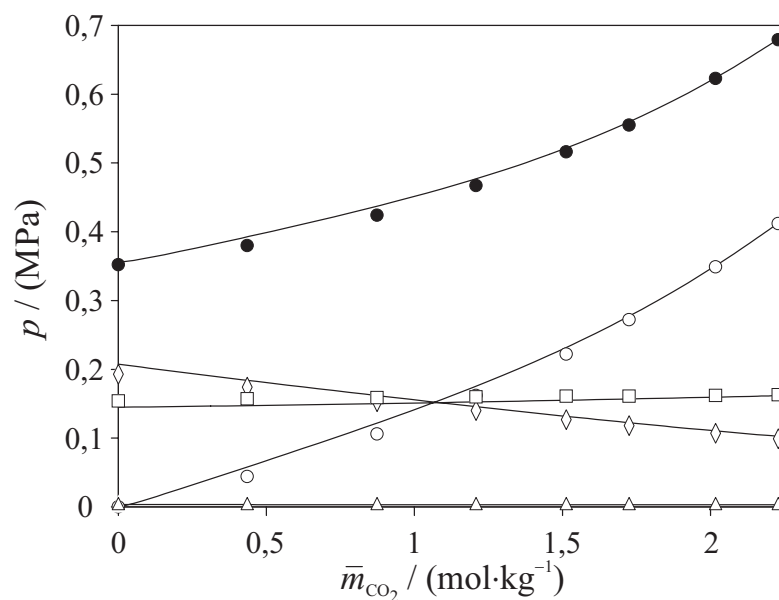
**Abbildung C.51.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,5$  und  $\bar{m}_{NH_3} \approx 12,0$  mol  $\cdot$  kg $^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



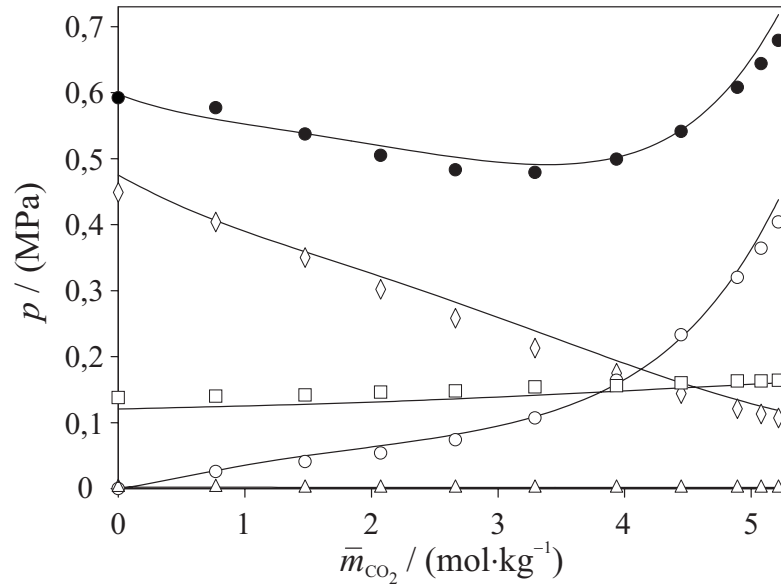
**Abbildung C.52.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,75$  und  $\bar{m}_{NH_3} \approx 6,0$  mol  $\cdot$  kg $^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



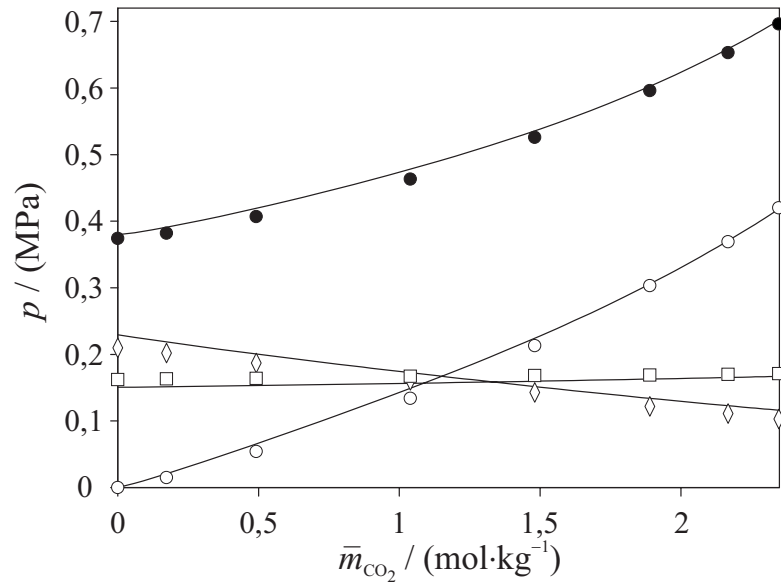
**Abbildung C.53.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,75$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 11,9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



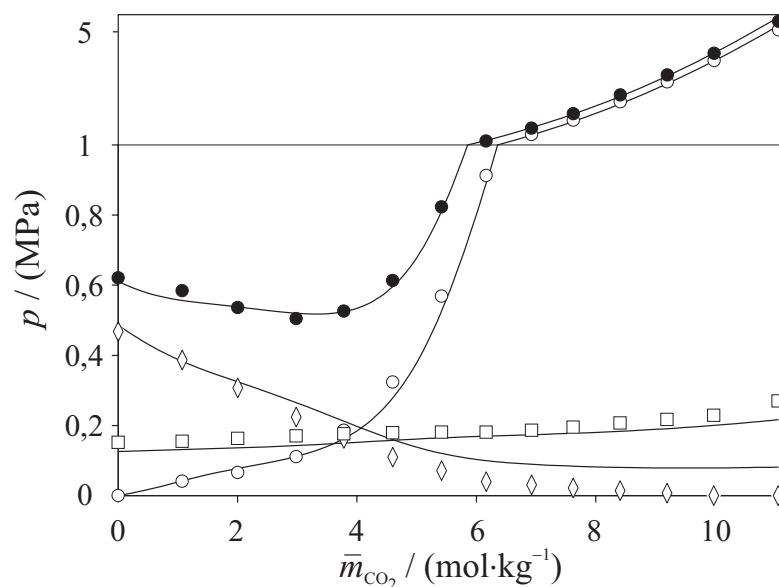
**Abbildung C.54.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,95$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 6,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



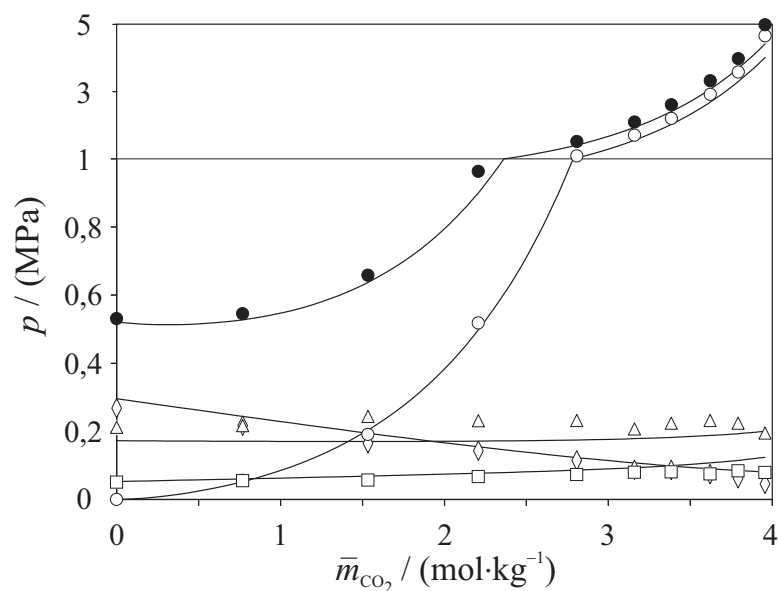
**Abbildung C.55.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,95$  und  $\bar{m}_{NH_3} \approx 12,1$  mol · kg<sup>-1</sup> mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



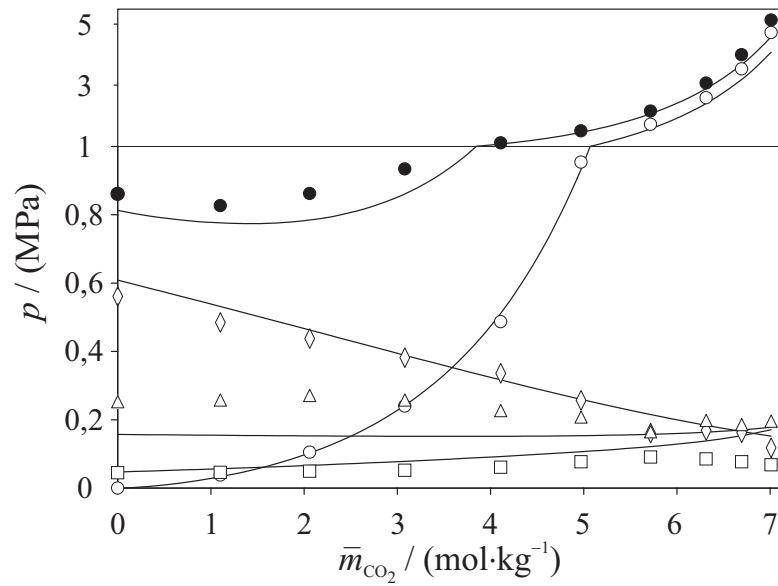
**Abbildung C.56.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M = 1,0$  und  $\bar{m}_{NH_3} \approx 6,3$  mol · kg<sup>-1</sup> mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (—) Korrelation.



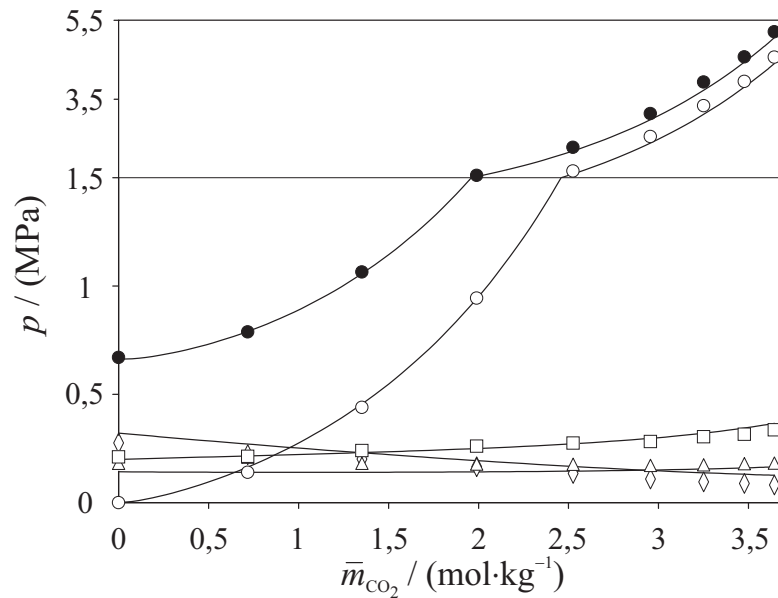
**Abbildung C.57.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M = 1,0$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 12,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (—) Korrelation.



**Abbildung C.58.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,05$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 6,2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.

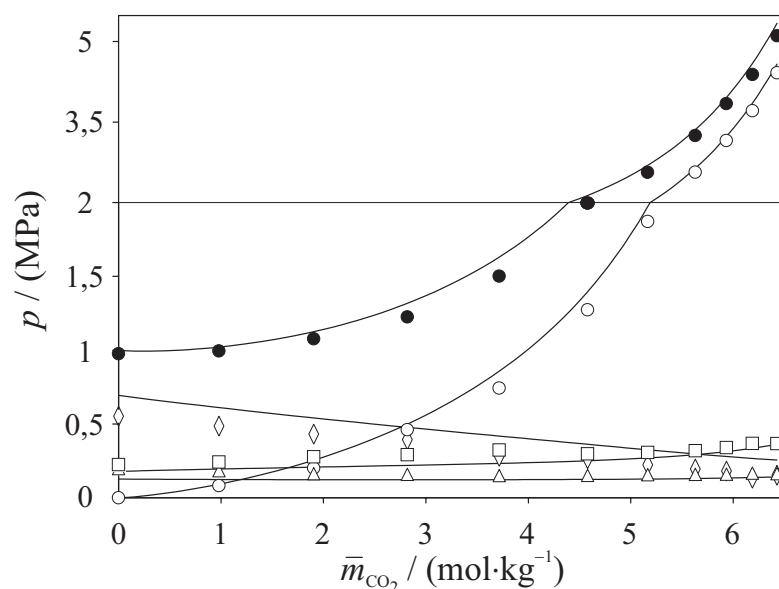


**Abbildung C.59.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,05$  und  $\bar{m}_{NH_3} \approx 11,9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.

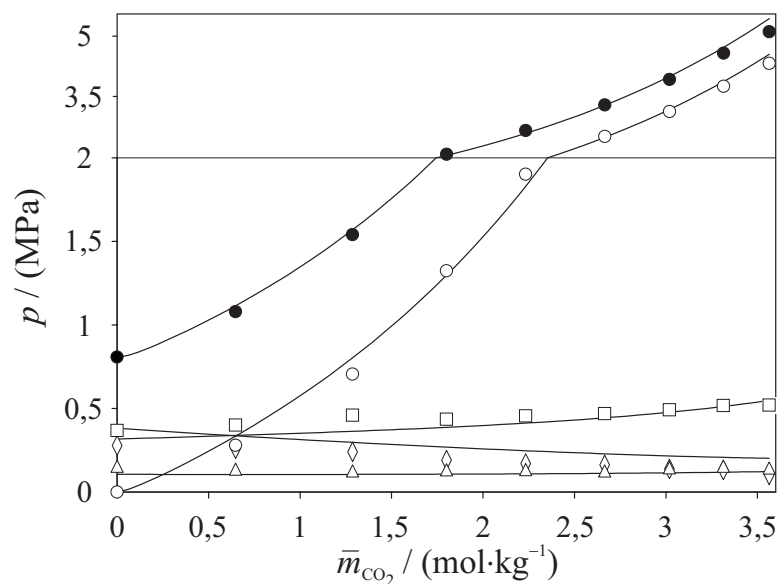


**Abbildung C.60.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,25$  und  $\bar{m}_{NH_3} \approx 6,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.

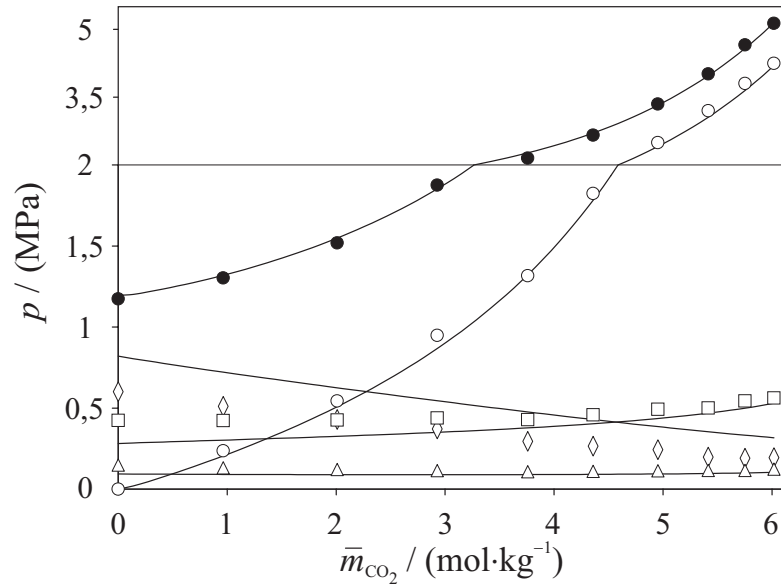




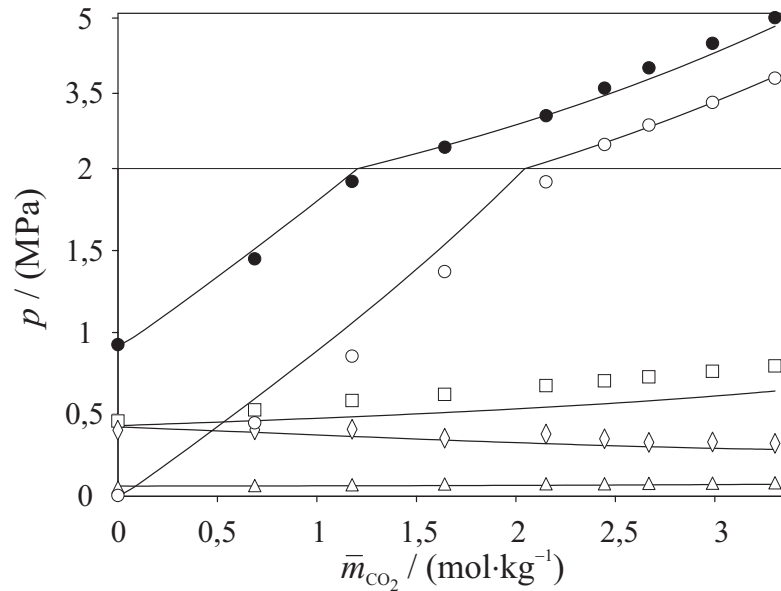
**Abbildung C.61.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,25$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 11,8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



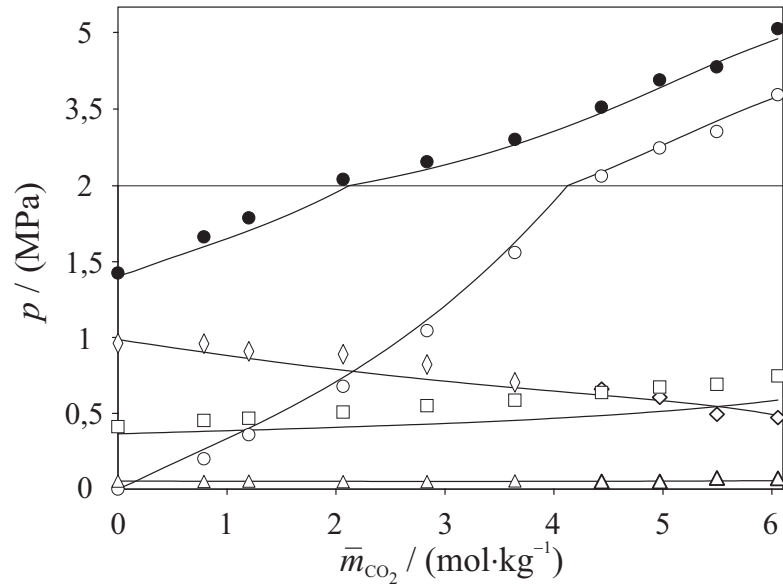
**Abbildung C.62.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,5$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 6,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



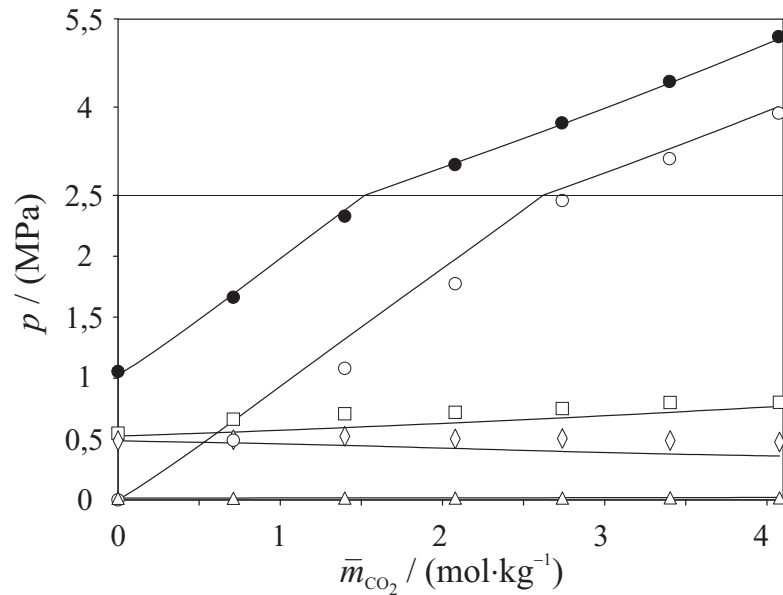
**Abbildung C.63.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,5$  und  $\bar{m}_{NH_3} \approx 11,7$  mol · kg<sup>-1</sup> mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



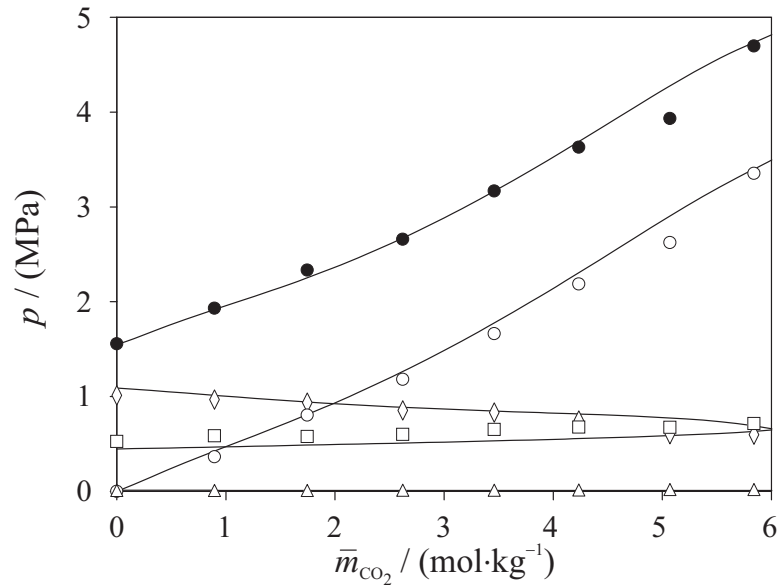
**Abbildung C.64.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,75$  und  $\bar{m}_{NH_3} \approx 5,8$  mol · kg<sup>-1</sup> mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



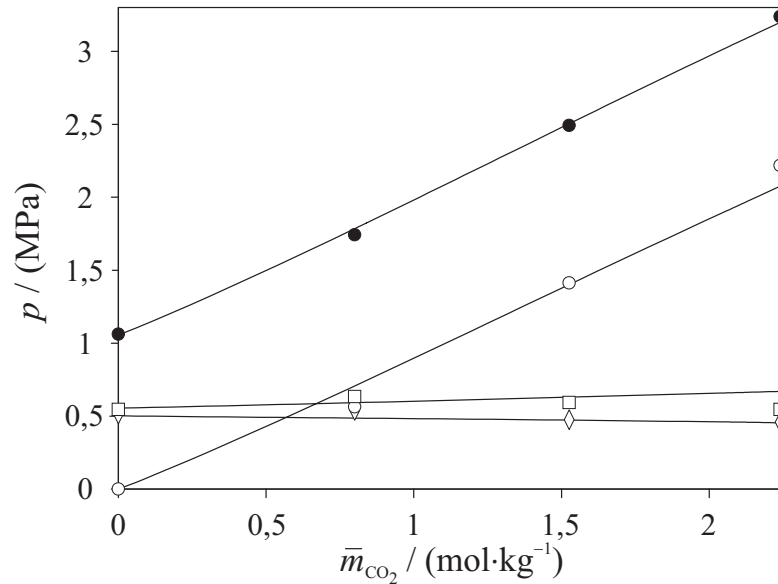
**Abbildung C.65.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,75$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 12,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



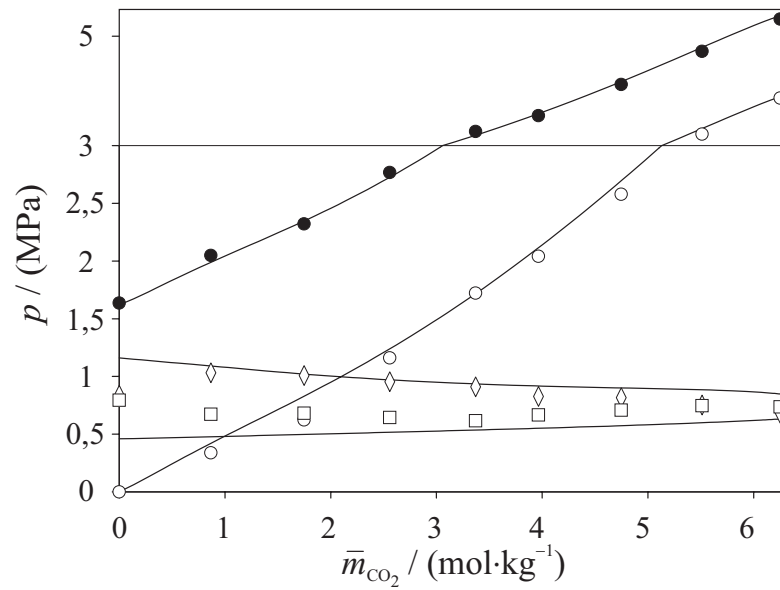
**Abbildung C.66.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,95$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 5,8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



**Abbildung C.67.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,95$  und  $\bar{m}_{NH_3} \approx 11,7$  mol · kg<sup>-1</sup> mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.

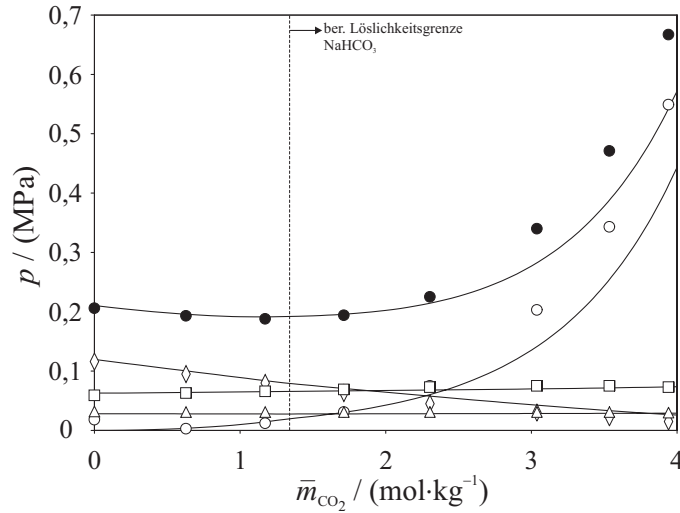


**Abbildung C.68.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in Methanollösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M = 1,0$  und  $\bar{m}_{NH_3} \approx 5,8$  mol · kg<sup>-1</sup> mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (—) Korrelation.

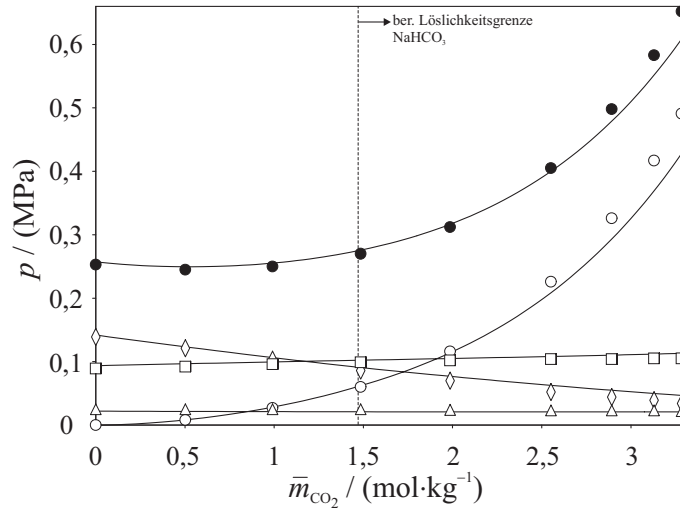


**Abbildung C.69.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in Methanolösungen. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393 \text{ K}$ ,  $\tilde{x}_M = 1,0$  und  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 12,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (—) Korrelation.

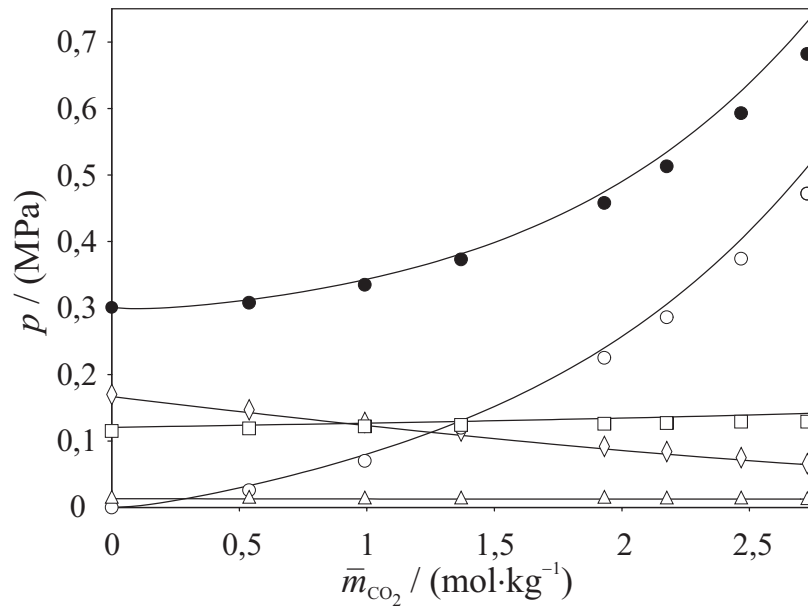
## C.7. $H_2O + CH_3OH + CO_2 + NH_3 + NaCl/Na_2SO_4$



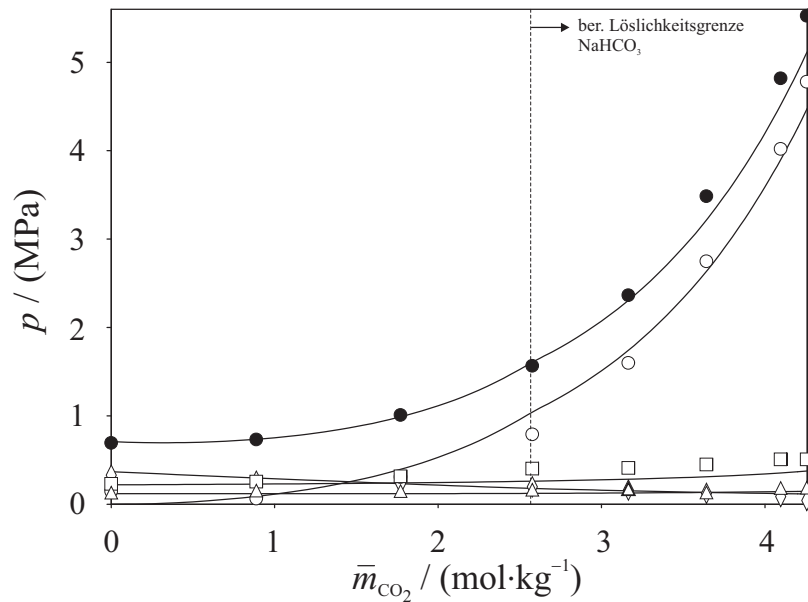
**Abbildung C.70.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen mit Natriumchlorid. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,25$ ,  $\bar{m}_{NH_3} \approx 6,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\bar{m}_{NaCl} \approx 2,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



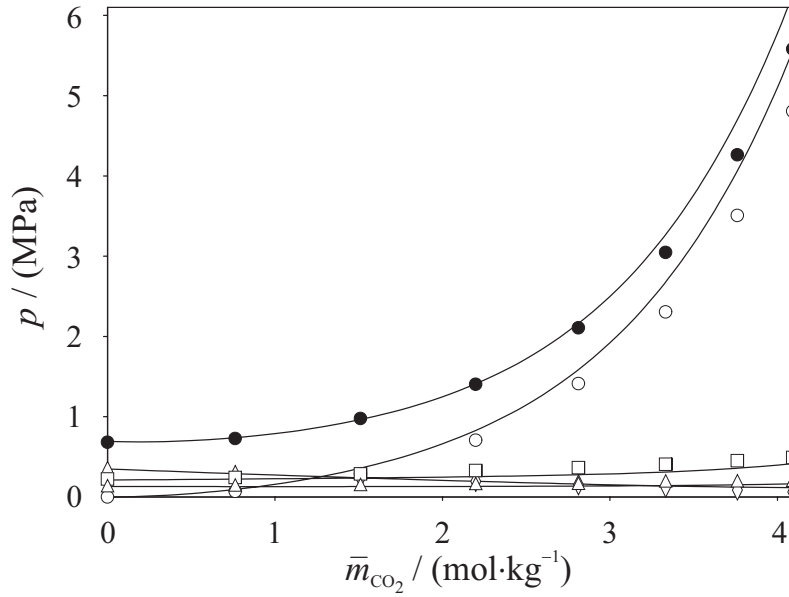
**Abbildung C.71.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen mit Natriumchlorid. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,5$ ,  $\bar{m}_{NH_3} \approx 6,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\bar{m}_{NaCl} \approx 0,73 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



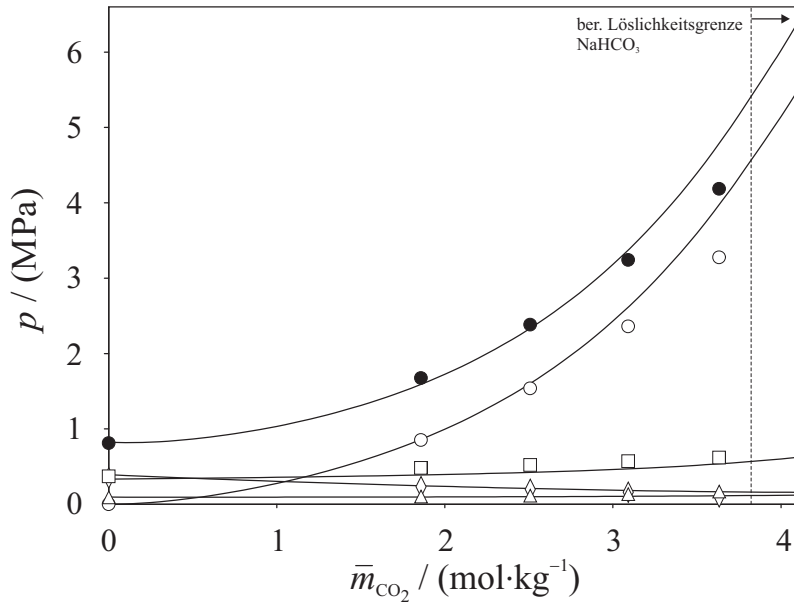
**Abbildung C.72.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen mit Natriumchlorid. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,75$ ,  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 6,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\bar{m}_{\text{NaCl}} \approx 0,25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



**Abbildung C.73.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen mit Natriumchlorid. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,25$ ,  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 6,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\bar{m}_{\text{NaCl}} \approx 2,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.

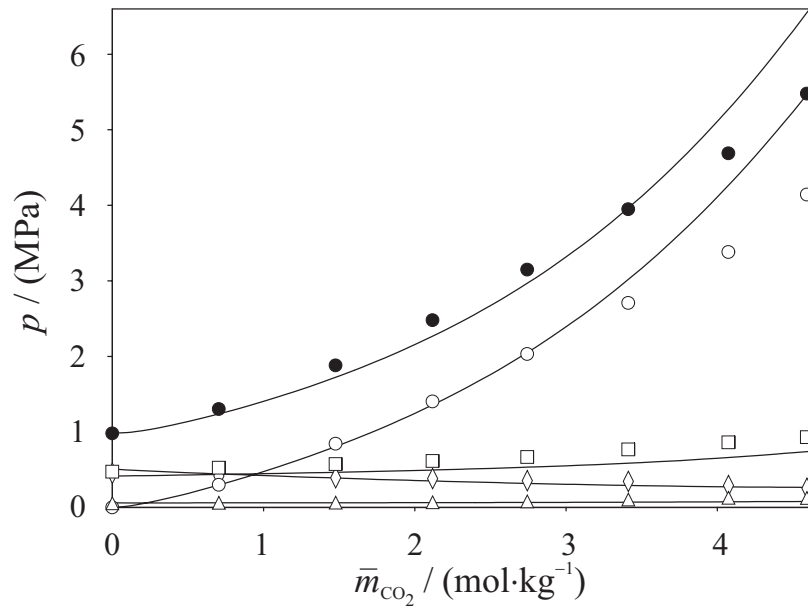


**Abbildung C.74.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen mit Natriumchlorid. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,25$ ,  $\bar{m}_{NH_3} \approx 6,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\bar{m}_{NaCl} \approx 1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.

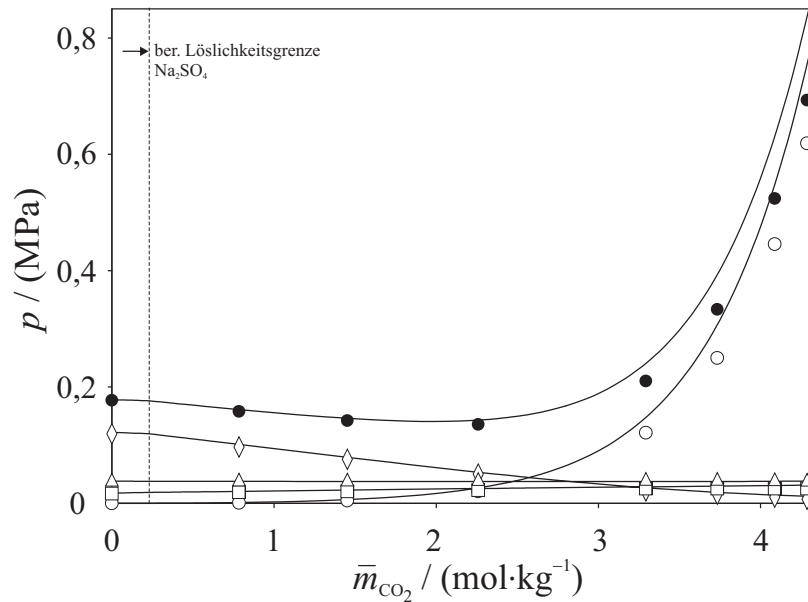


**Abbildung C.75.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen mit Natriumchlorid. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,5$ ,  $\bar{m}_{NH_3} \approx 6,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\bar{m}_{NaCl} \approx 1,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.

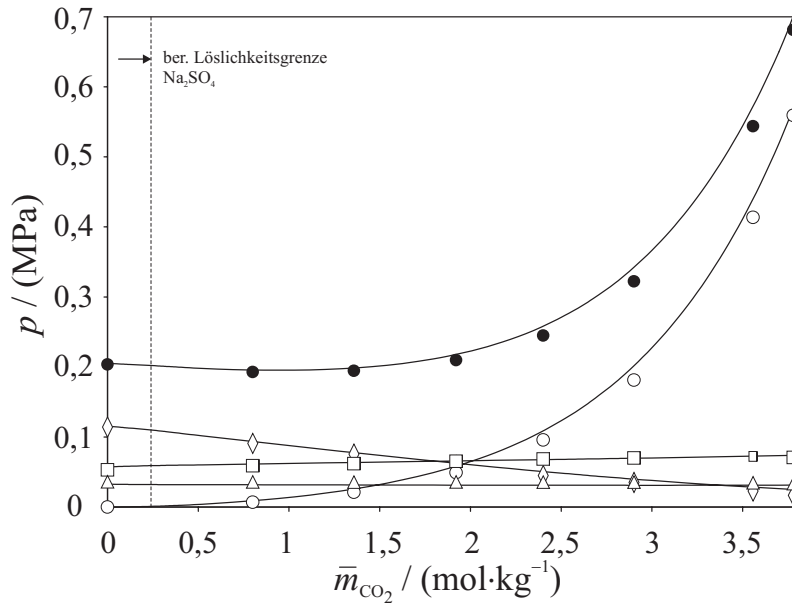




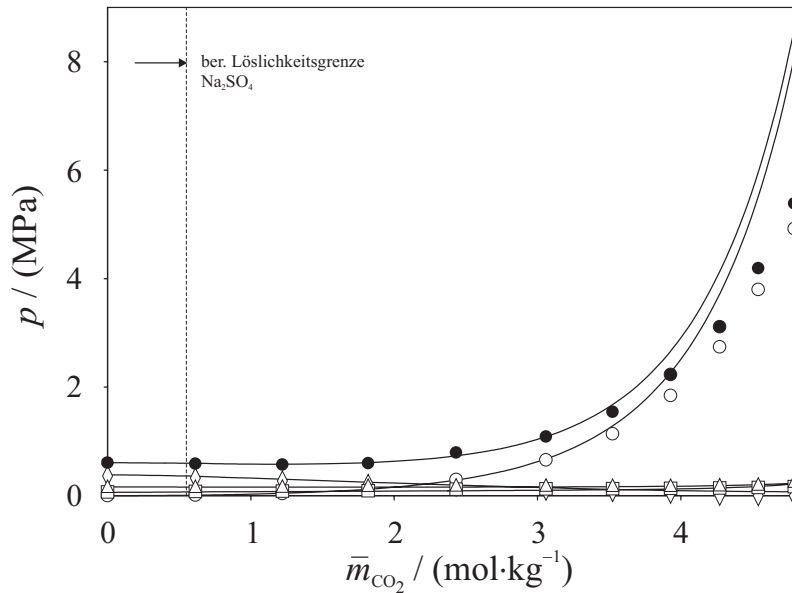
**Abbildung C.76.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen mit Natriumchlorid. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,74$ ,  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 6,8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\bar{m}_{\text{NaCl}} \approx 0,36 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



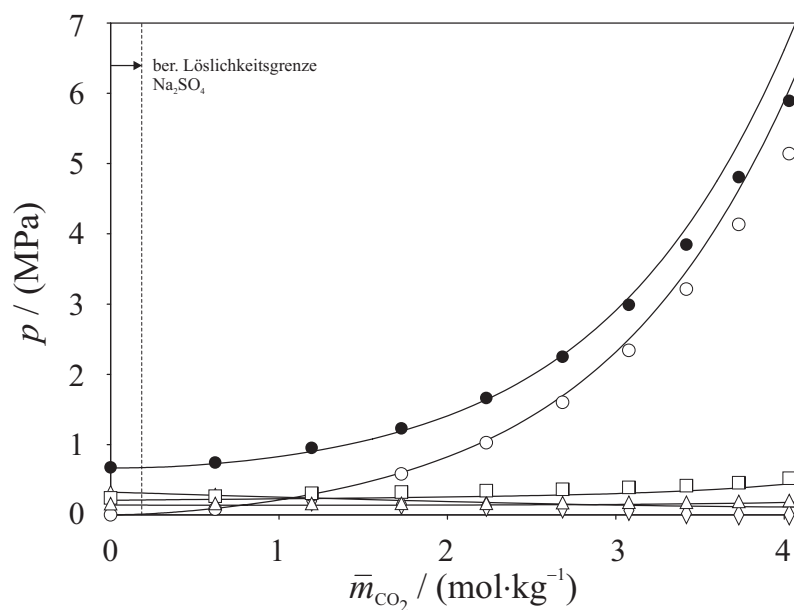
**Abbildung C.77.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen mit Natriumsulfat. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,05$ ,  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 6,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \approx 0,88 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.



**Abbildung C.78.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen mit Natriumsulfat. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 353$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,25$ ,  $\bar{m}_{NH_3} \approx 6,0$  mol · kg<sup>-1</sup> und  $\bar{m}_{Na_2SO_4} \approx 0,15$  mol · kg<sup>-1</sup> mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.

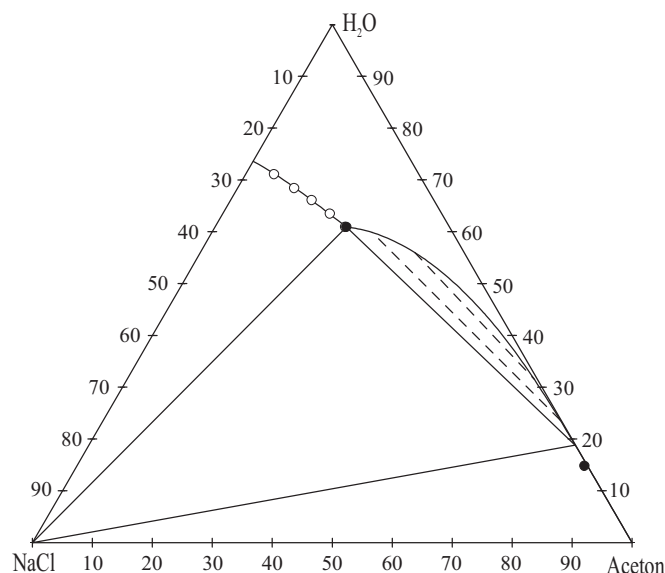


**Abbildung C.79.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen mit Natriumsulfat. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393$  K,  $\tilde{x}_M \approx 0,05$ ,  $\bar{m}_{NH_3} \approx 6,8$  mol · kg<sup>-1</sup> und  $\bar{m}_{Na_2SO_4} \approx 1,0$  mol · kg<sup>-1</sup> mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{CO_2}$ ; (◇)  $p_{NH_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.

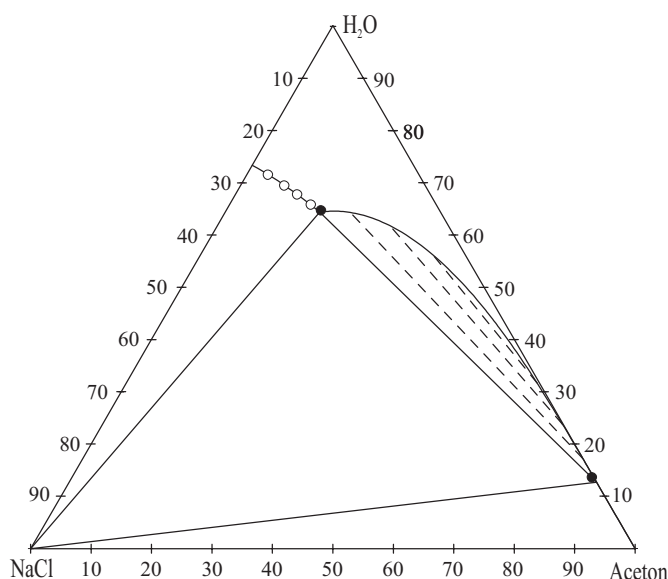


**Abbildung C.80.:** Simultane Löslichkeit von Kohlendioxid und Ammoniak in wässrigen Methanollösungen mit Natriumsulfat. Vergleich von Messwerten von Schäfer [3] bei  $T \approx 393 \text{ K}$ ,  $\tilde{x}_M \approx 0,25$ ,  $\bar{m}_{\text{NH}_3} \approx 5,9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \approx 0,15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  mit Korrelationsergebnissen: (●)  $p$ ; (○)  $p_{\text{CO}_2}$ ; (◇)  $p_{\text{NH}_3}$ ; (□)  $p_M$ ; (△)  $p_W$ ; (—) Korrelation.

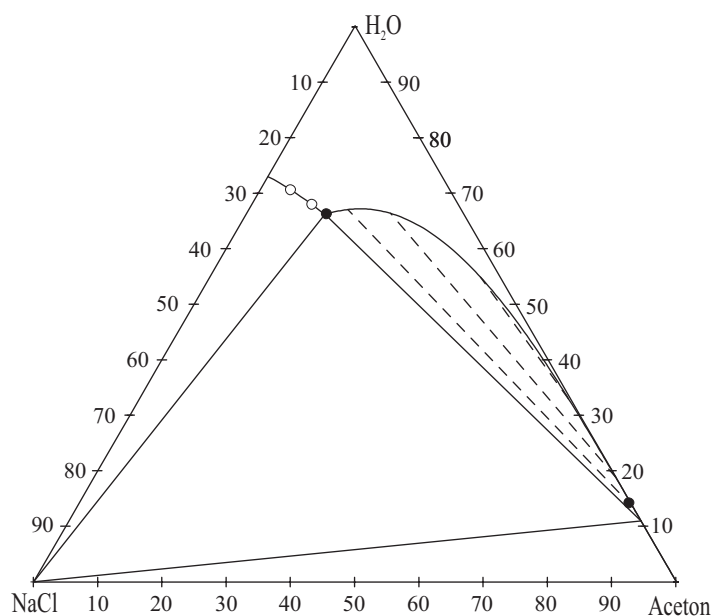
## C.8. $H_2O + \text{Aceton} + \text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$



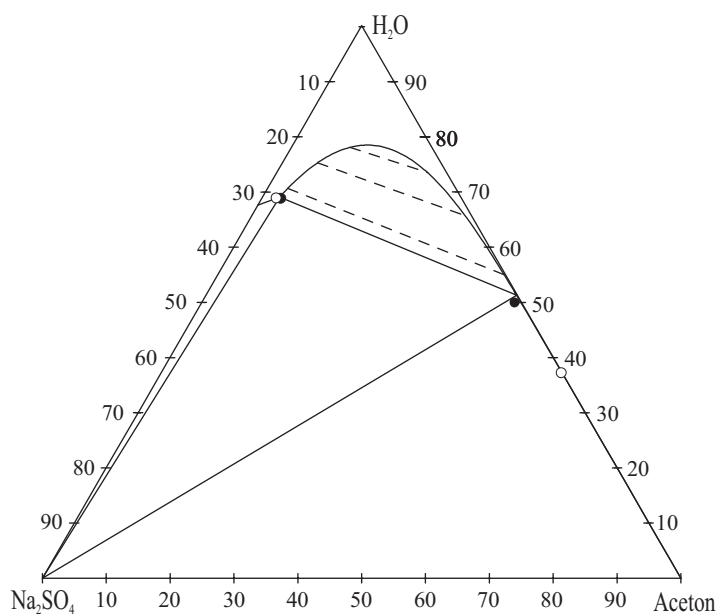
**Abbildung C.81.:** Phasengleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumchlorid) bei  $T = 293,15$  K. Vergleich von Messwerten (diese Arbeit) mit Korrelationsergebnissen: (●) SLLE; (○) SLE; (—) Korrelation, (---) Vorhersage.



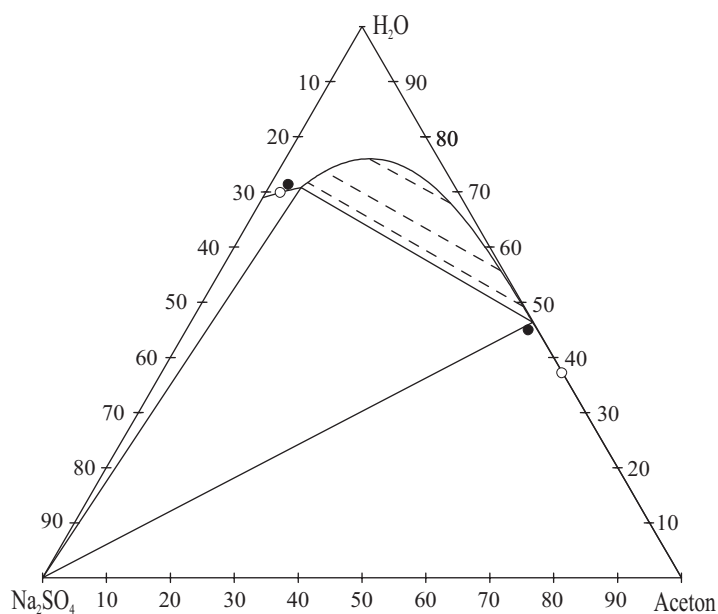
**Abbildung C.82.:** Phasengleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumchlorid) bei  $T = 313,15$  K. Vergleich von Messwerten (diese Arbeit) mit Korrelationsergebnissen: (●) SLLE; (○) SLE; (—) Korrelation, (---) Vorhersage.



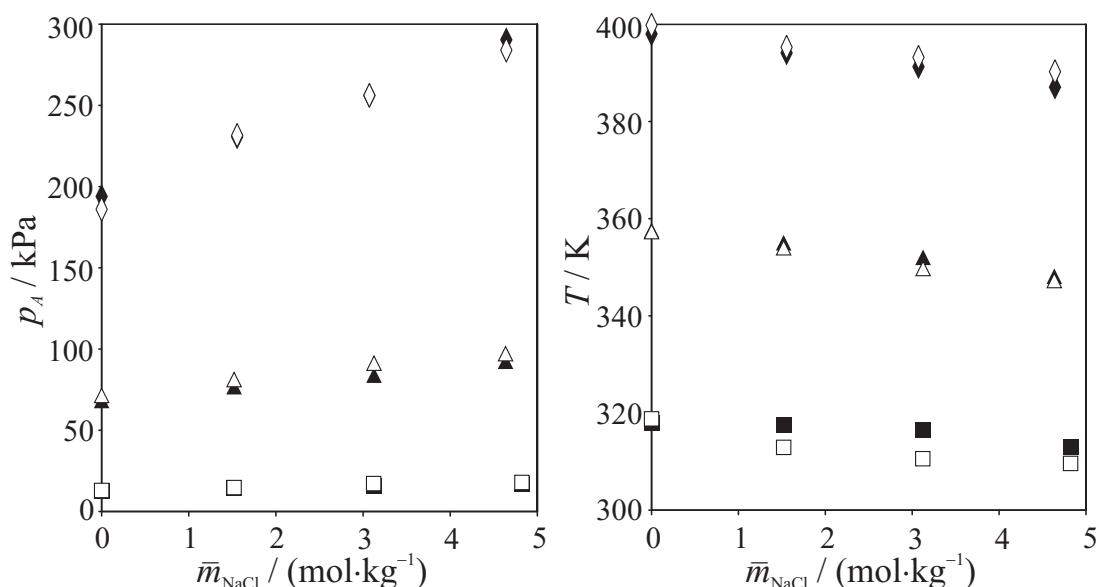
**Abbildung C.83.:** Phasengleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumchlorid) bei  $T = 333,15$  K. Vergleich von Messwerten (diese Arbeit) mit Korrelationsergebnissen: (●) SLLE; (○) SLE; (—) Korrelation, (---) Vorhersage.



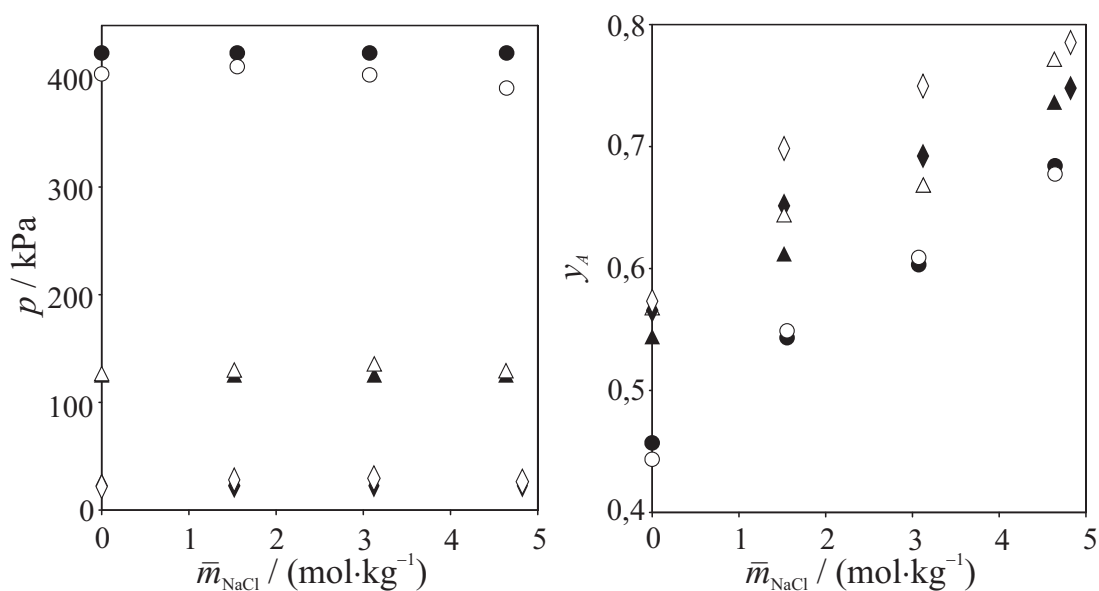
**Abbildung C.84.:** Phasengleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumsulfat) bei  $T = 313,15$  K. Vergleich von Messwerten (diese Arbeit) mit Korrelationsergebnissen: (●) SLLE; (○) SLE; (—) Korrelation, (---) Vorhersage.



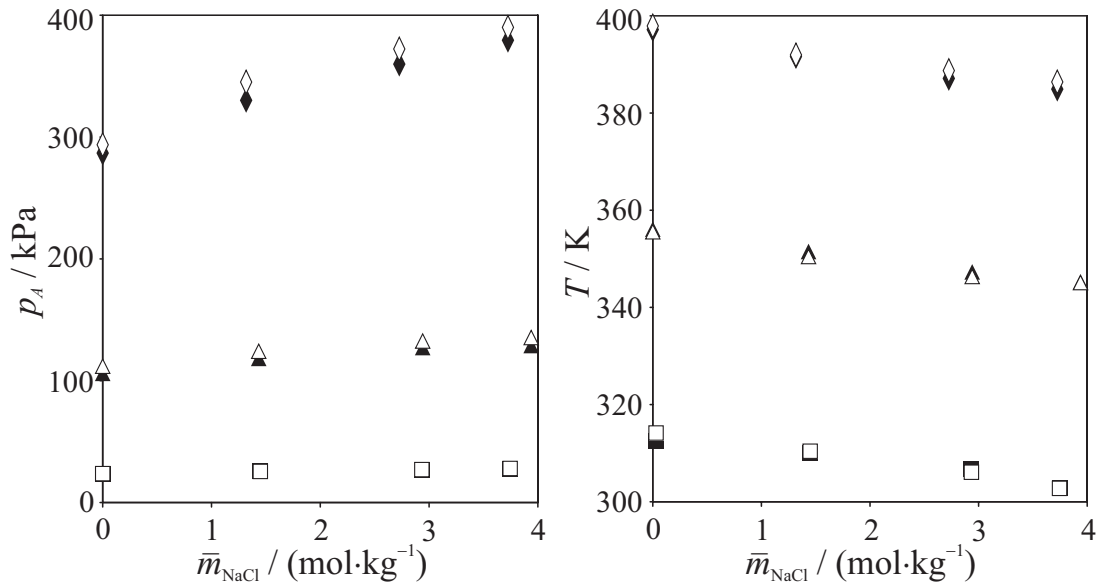
**Abbildung C.85.:** Fest – Flüssig – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumsulfat) bei  $T = 333,15 \text{ K}$ . Vergleich von Messwerten (diese Arbeit) mit Korrelationsergebnissen: (●) SLLE; (○) SLE; (—) Korrelation, (– –) Vorhersage.



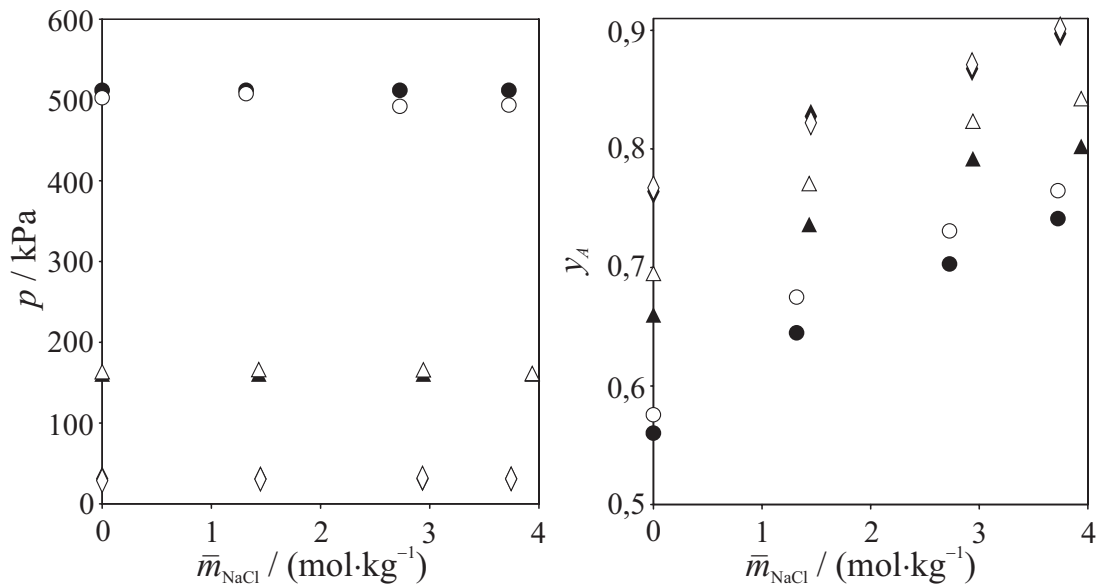
**Abbildung C.86.:** Isobares Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumchlorid) mit  $\tilde{x}_A \approx 0,025$ . Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen von Jödecke [2] (ausgefüllte Symbole) mit Vorhersagen des Modells (leere Symbole): (■, □)  $p = 22,6$  kPa; (▲, △)  $p = 125,6$  kPa; (◆, ◇)  $p = 424,5$  kPa.



**Abbildung C.87.:** Isothermes Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumchlorid) mit  $\tilde{x}_A \approx 0,025$ . Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen von Jödecke [2] (ausgefüllte Symbole) mit Vorhersagen des Modells (leere Symbole): (◆, ◇)  $T \approx 316$  K; (▲, △)  $T \approx 353$  K; (●, ○)  $T \approx 392$  K.

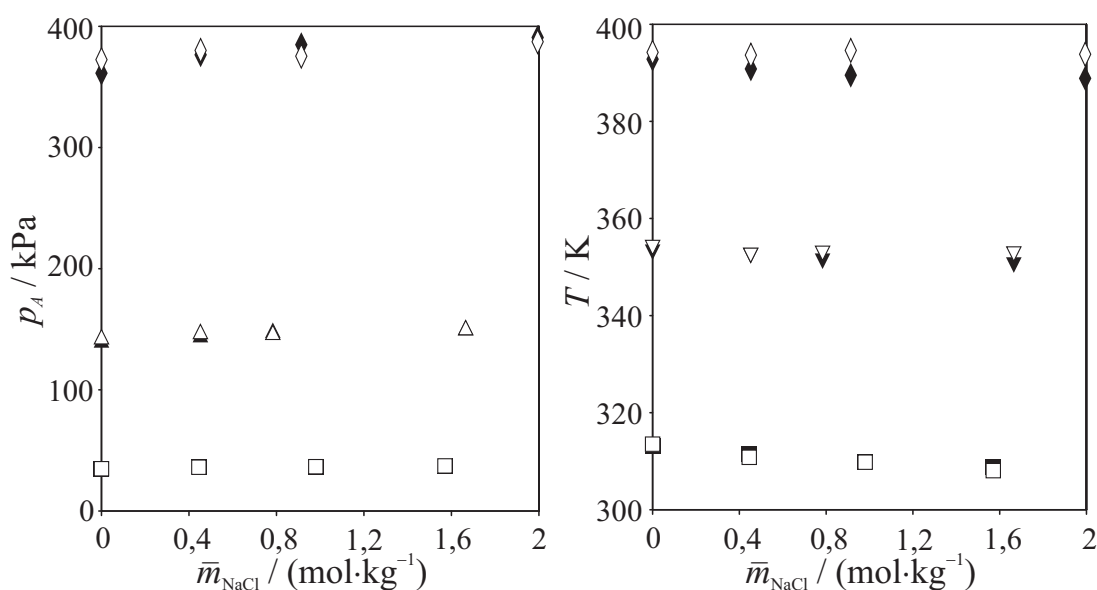


**Abbildung C.88.:** Isobares Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumchlorid) mit  $\tilde{x}_A \approx 0,07$ . Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen von Jödecke [2] (ausgefüllte Symbole) mit Vorhersagen des Modells (leere Symbole): (■, □)  $p = 31,0$  kPa; (▲, △)  $p = 160,7$  kPa; (◆, ◇)  $p = 512$  kPa.

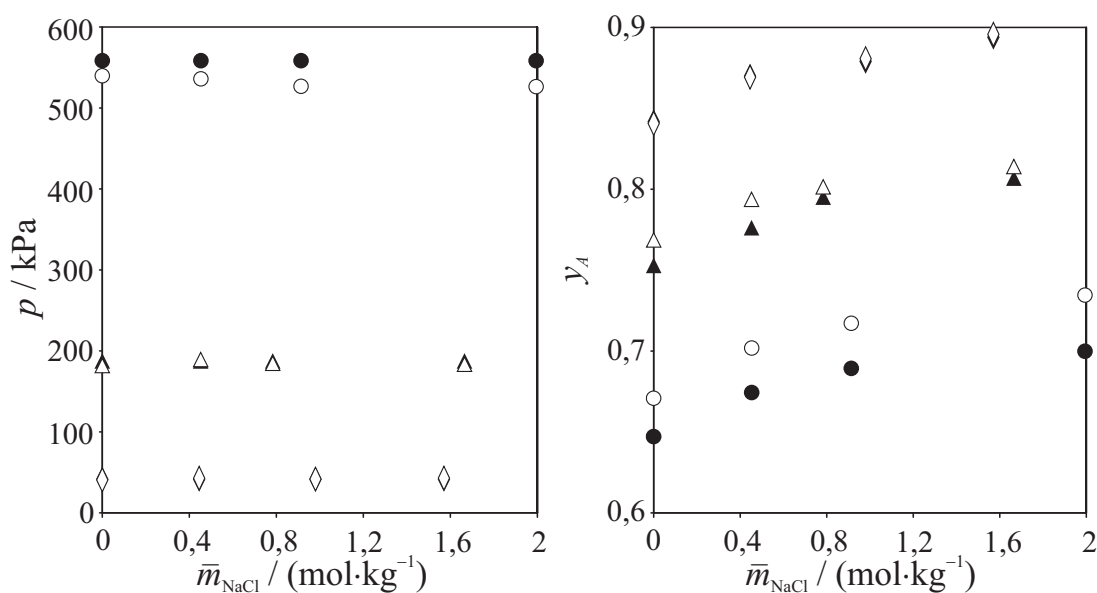


**Abbildung C.89.:** Isothermes Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumchlorid) mit  $\tilde{x}_A \approx 0,07$ . Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen von Jödecke [2] (ausgefüllte Symbole) mit Vorhersagen des Modells (leere Symbole): (◆, ◇)  $T \approx 309$  K; (▲, △)  $T \approx 350$  K; (●, ○)  $T \approx 390$  K.

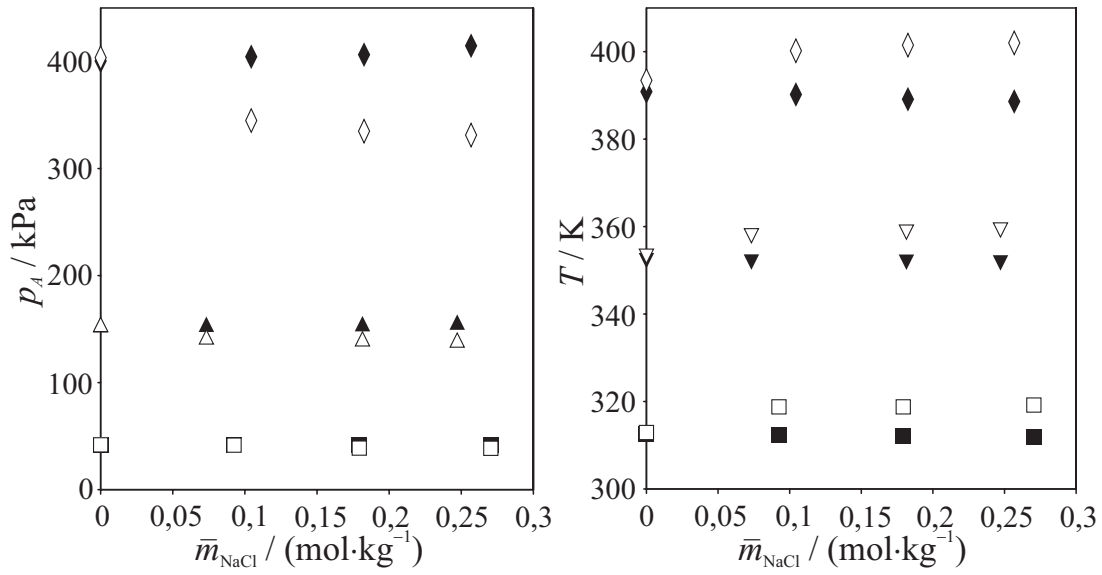




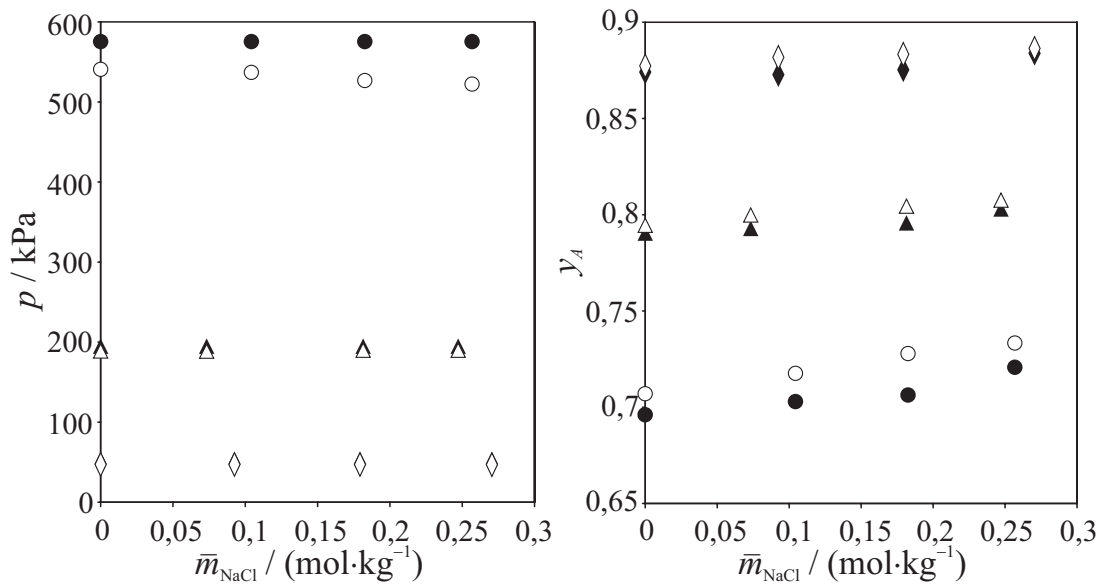
**Abbildung C.90.:** Isobares Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumchlorid) mit  $\tilde{x}_A \approx 0,2$ . Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen von Jödecke [2] (ausgefüllte Symbole) mit Vorhersagen des Modells (leere Symbole): (■, □)  $p = 41,5 \text{ kPa}$ ; (▲, △)  $p = 187,6 \text{ kPa}$ ; (◆, ◇)  $p = 558,4 \text{ kPa}$ .



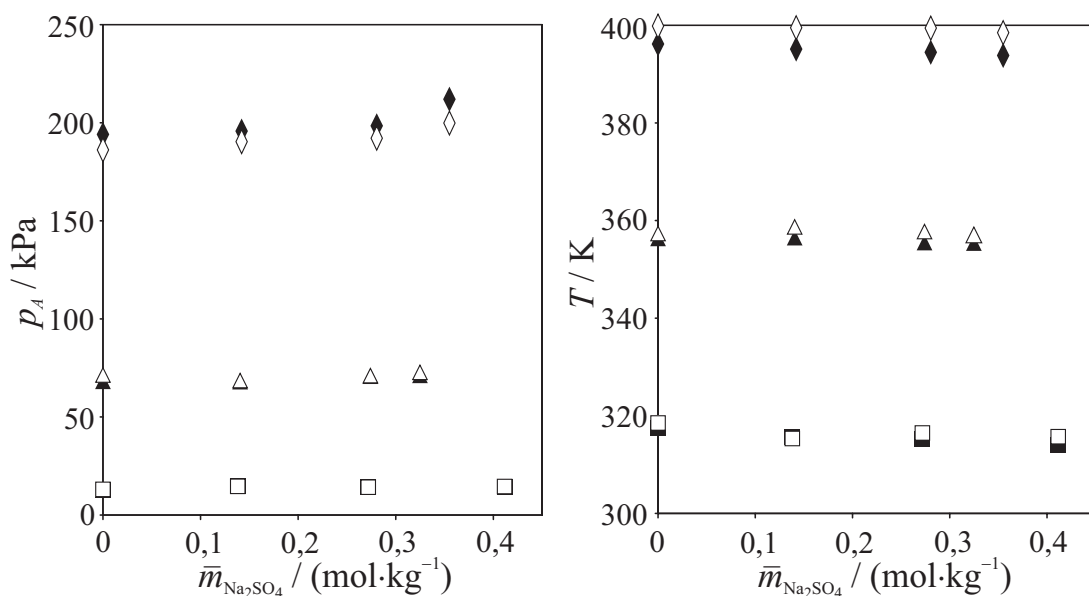
**Abbildung C.91.:** Isothermes Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumchlorid) mit  $\tilde{x}_A \approx 0,2$ . Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen von Jödecke [2] (ausgefüllte Symbole) mit Vorhersagen des Modells (leere Symbole): (◆, ◇)  $T \approx 310 \text{ K}$ ; (▲, △)  $T \approx 352 \text{ K}$ ; (●, ○)  $T \approx 390 \text{ K}$ .



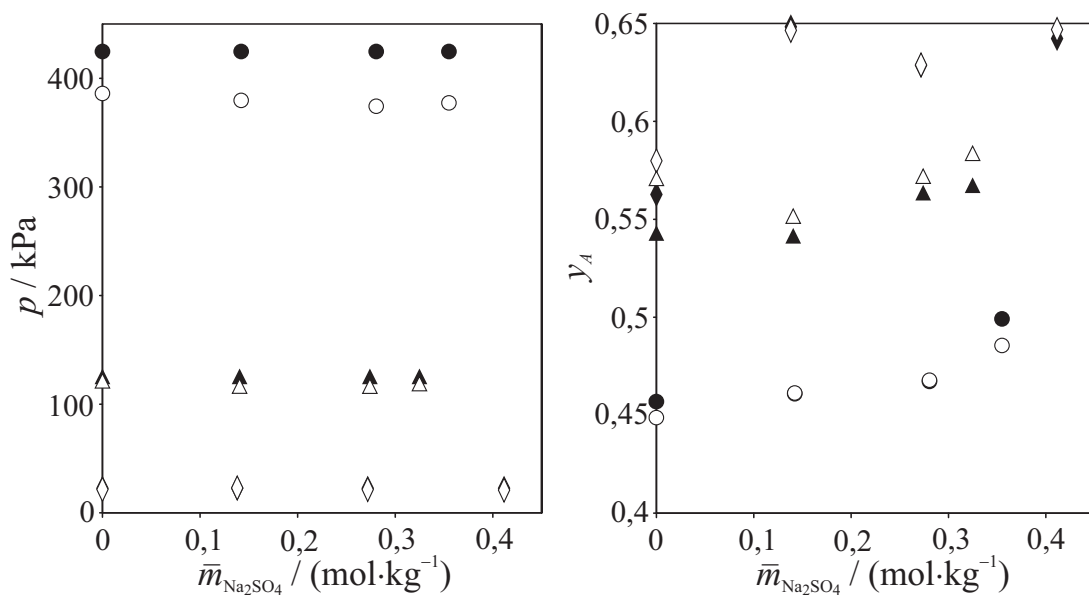
**Abbildung C.92.:** Isobares Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumchlorid) mit  $\tilde{x}_A \approx 0,46$ . Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen von Jödecke [2] (ausgefüllte Symbole) mit Vorhersagen des Modells (leere Symbole): (■, □)  $p = 47,7$  kPa; (▲, △)  $p = 194,9$  kPa; (◆, ◇)  $p = 575,4$  kPa.



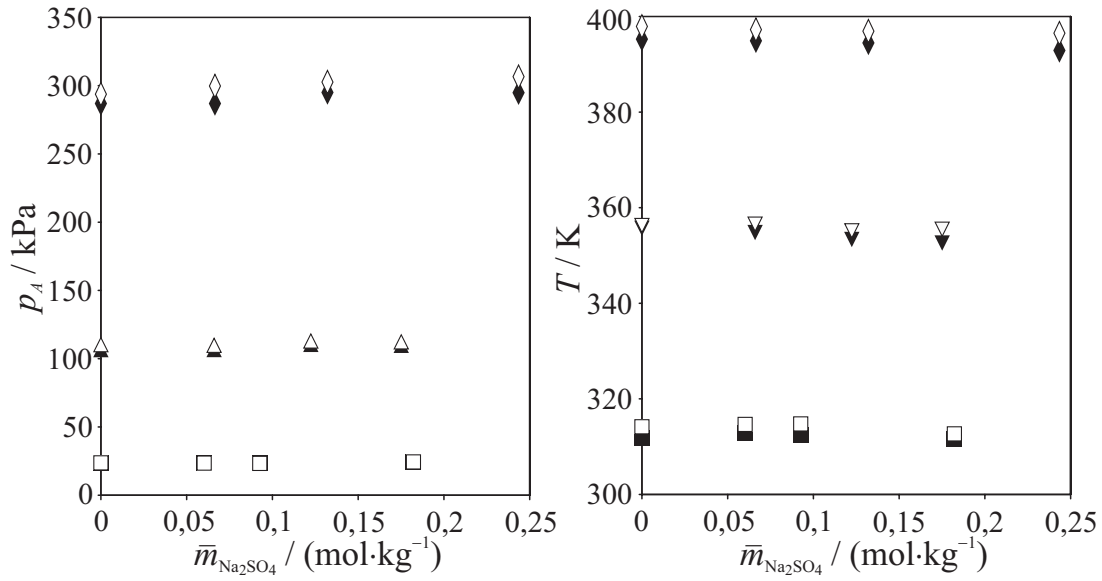
**Abbildung C.93.:** Isothermes Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumchlorid) mit  $\tilde{x}_A \approx 0,46$ . Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen von Jödecke [2] (ausgefüllte Symbole) mit Vorhersagen des Modells (leere Symbole): (◆, ◇)  $T \approx 312$  K; (▲, △)  $T \approx 352$  K; (●, ○)  $T \approx 390$  K.



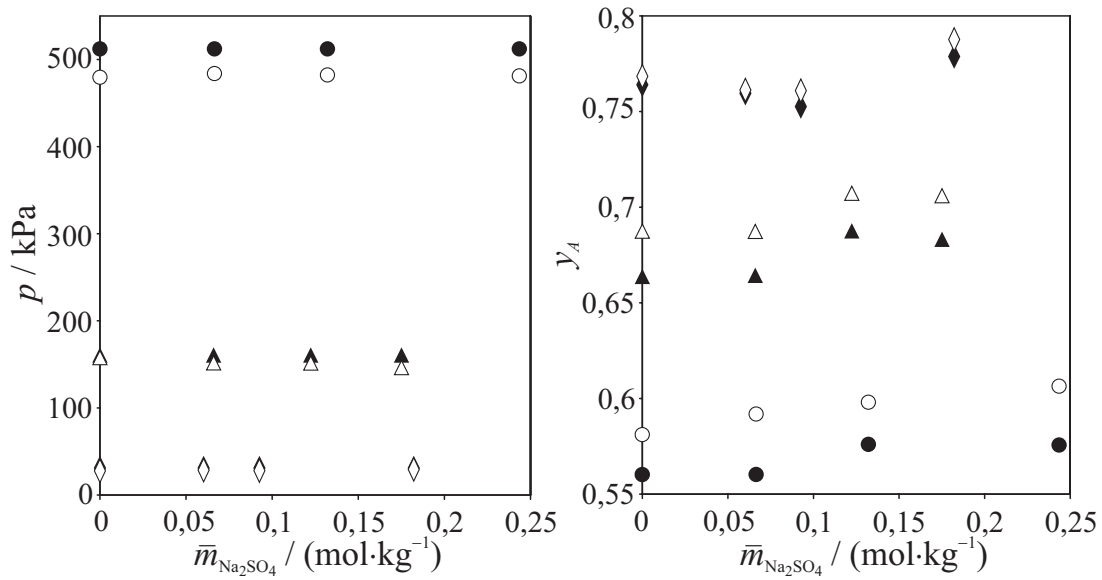
**Abbildung C.94.:** Isobares Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumsulfat) mit  $\tilde{x}_A \approx 0,03$ . Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen von Jödecke [2] (ausgefüllte Symbole) mit Vorhersagen des Modells (leere Symbole): ( $\blacksquare, \square$ )  $p = 22,6 \text{ kPa}$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $p = 125,6 \text{ kPa}$ ; ( $\blacklozenge, \lozenge$ )  $p = 424,7 \text{ kPa}$ .



**Abbildung C.95.:** Isothermes Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumsulfat) mit  $\tilde{x}_A \approx 0,03$ . Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen von Jödecke [2] (ausgefüllte Symbole) mit Vorhersagen des Modells (leere Symbole): ( $\blacklozenge, \lozenge$ )  $T \approx 315 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $T \approx 356 \text{ K}$ ; ( $\bullet, \circ$ )  $T \approx 395 \text{ K}$ .

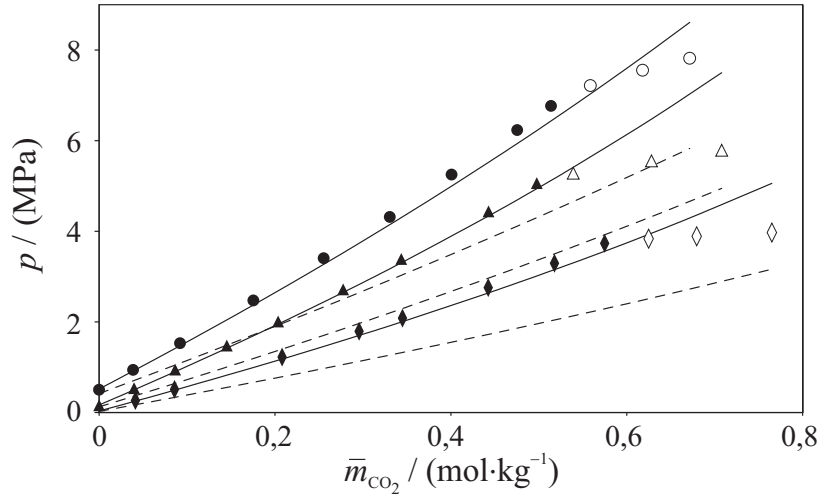


**Abbildung C.96.:** Isobares Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumsulfat) mit  $\tilde{x}_A \approx 0,07$ . Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen von Jödecke [2] (ausgefüllte Symbole) mit Vorhersagen des Modells (leere Symbole): ( $\blacksquare, \square$ )  $p = 31,0$  kPa; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $p = 160,7$  kPa; ( $\blacklozenge, \lozenge$ )  $p = 512,2$  kPa.

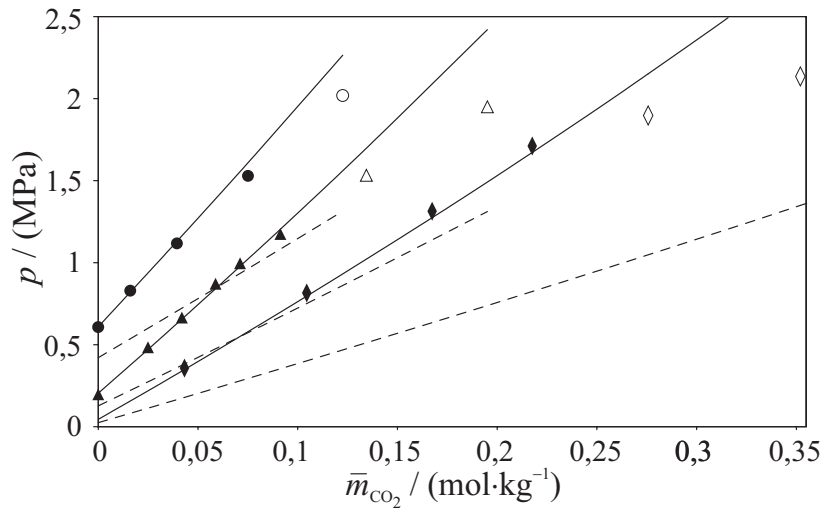


**Abbildung C.97.:** Isothermes Dampf – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + Aceton + Natriumsulfat) mit  $\tilde{x}_A \approx 0,07$ . Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen von Jödecke [2] (ausgefüllte Symbole) mit Vorhersagen des Modells (leere Symbole): ( $\blacklozenge, \lozenge$ )  $T \approx 312$  K; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $T \approx 354$  K; ( $\bullet, \circ$ )  $T \approx 394$  K.

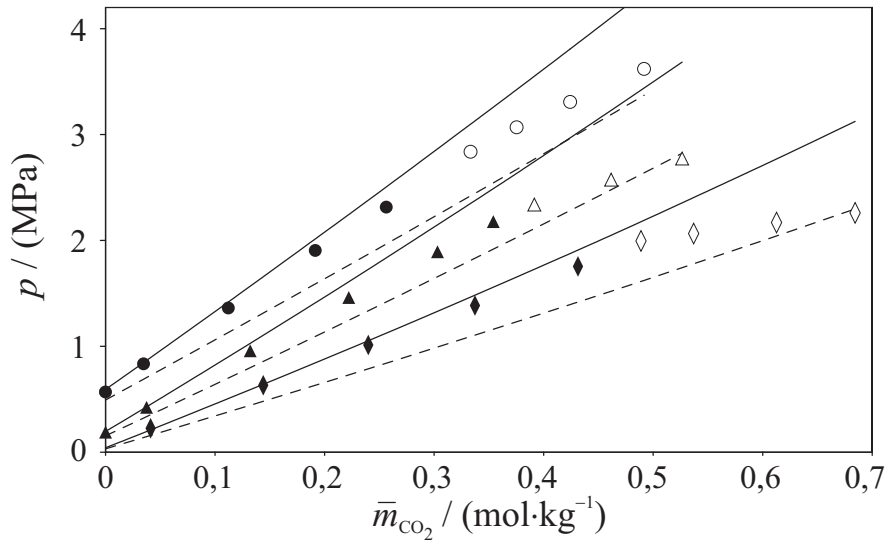
## C.9. H<sub>2</sub>O + Aceton + CO<sub>2</sub> + NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



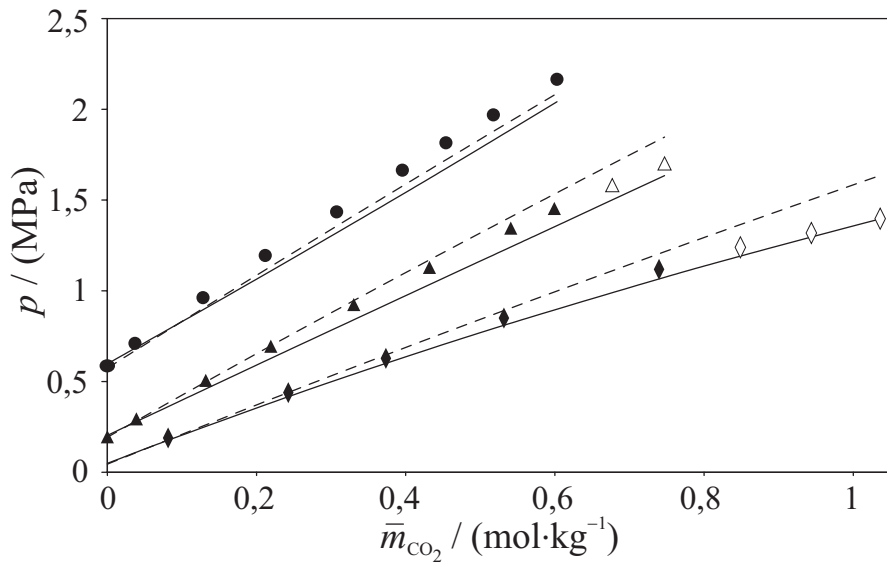
**Abbildung C.98.:** Gesamtdruck im System (H<sub>2</sub>O + Aceton + CO<sub>2</sub> + NaCl) bei  $\tilde{x}_A = 0,0503$  und  $\bar{m}_{\text{NaCl}} = 2,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] (leere Symbole bedeuten Salzausfall oder Phasenzерfall) mit Vorhersageergebnissen: ( $\blacklozenge, \lozenge$ )  $T = 313,7 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $T = 354,4 \text{ K}$ ; ( $\bullet, \circ$ )  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Vorhersage; (---) salzfrei.



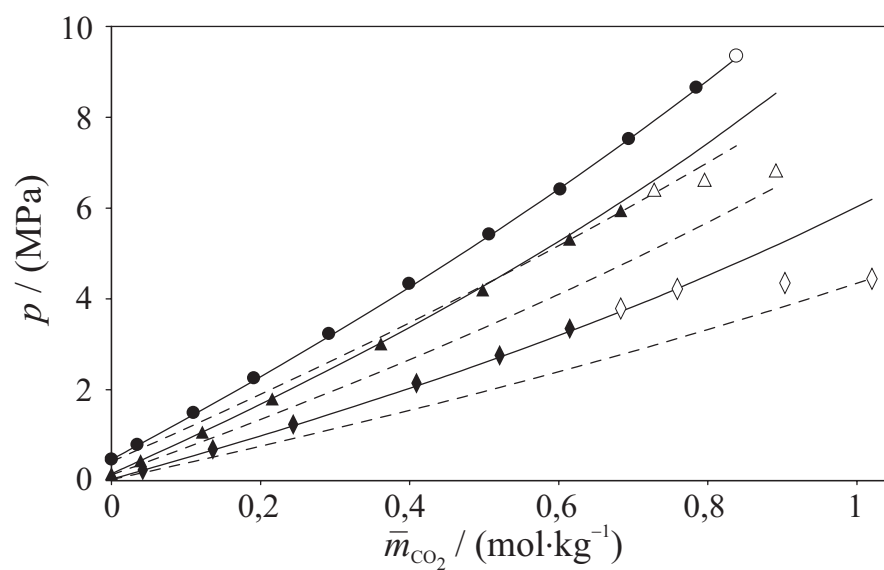
**Abbildung C.99.:** Gesamtdruck im System (H<sub>2</sub>O + Aceton + CO<sub>2</sub> + NaCl) bei  $\tilde{x}_A = 0,051$  und  $\bar{m}_{\text{NaCl}} = 4,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] (leere Symbole bedeuten Salzausfall oder Phasenzерfall) mit Vorhersageergebnissen: ( $\blacklozenge, \lozenge$ )  $T = 313,7 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $T = 354,4 \text{ K}$ ; ( $\bullet, \circ$ )  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Vorhersage; (---) salzfrei.



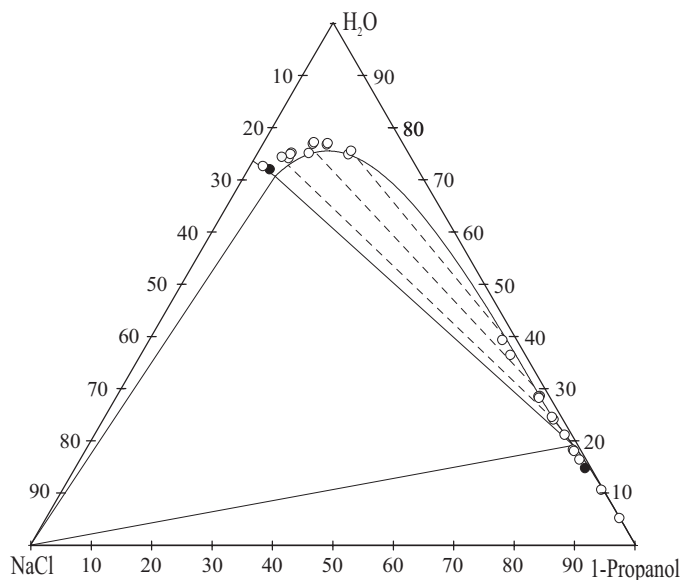
**Abbildung C.100.:** Gesamtdruck im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ ) bei  $\tilde{x}_A = 0,088$  und  $\tilde{m}_{\text{NaCl}} = 1,566 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] (leere Symbole bedeuten Salzausfall oder Phasenzерfall) mit Vorhersageergebnissen: ( $\blacklozenge, \lozenge$ )  $T = 313,7 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $T = 354,4 \text{ K}$ ; ( $\bullet, \circ$ )  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Vorhersage; (— —) salzfrei.



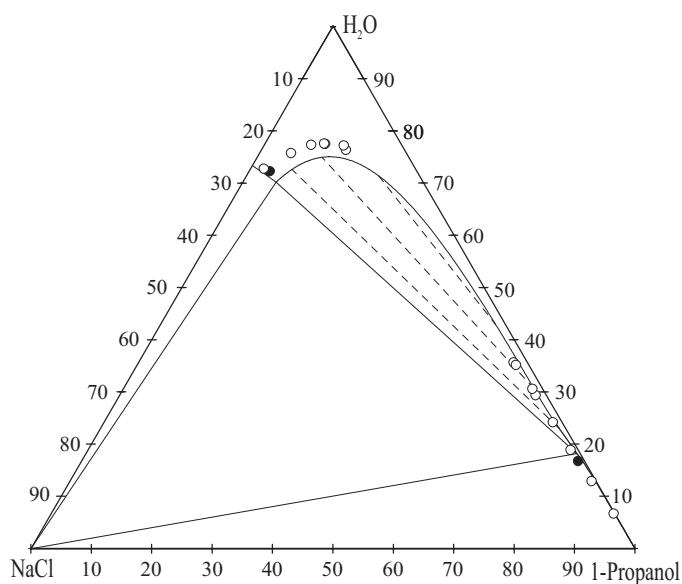
**Abbildung C.101.:** Gesamtdruck im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ ) bei  $\tilde{x}_A = 0,25$  und  $\tilde{m}_{\text{NaCl}} = 0,582 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] (leere Symbole bedeuten Salzausfall oder Phasenzерfall) mit Vorhersageergebnissen: ( $\blacklozenge, \lozenge$ )  $T = 313,7 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $T = 354,4 \text{ K}$ ; ( $\bullet$ )  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Vorhersage; (— —) salzfrei.



**Abbildung C.102.:** Gesamtdruck im System ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Aceton} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) bei  $\tilde{x}_A = 0,0507$  und  $\bar{m}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,451 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ : Vergleich von Messwerten von Jödecke [2] (leere Symbole bedeuten Salzausfall oder Phasenzерfall) mit Vorhersageergebnissen: ( $\blacklozenge, \lozenge$ )  $T = 313,7 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle, \triangle$ )  $T = 354,4 \text{ K}$ ; ( $\bullet, \circ$ )  $T = 395,0 \text{ K}$ ; (—) Vorhersage; (---) salzfrei.

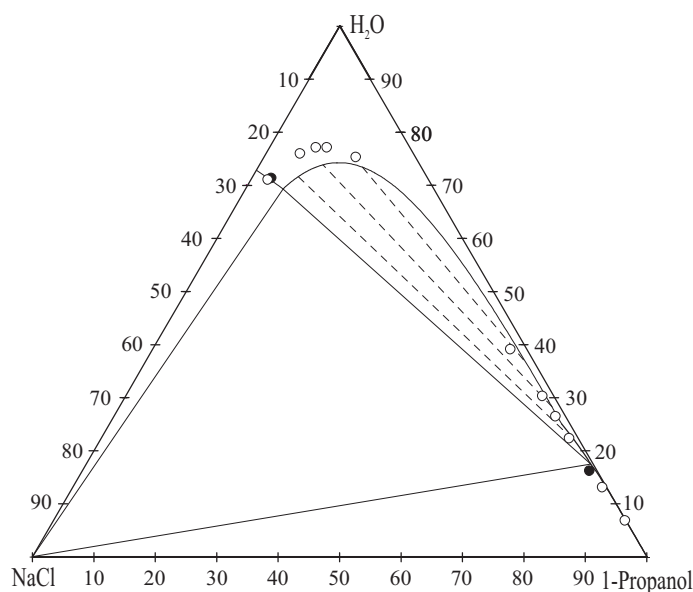
C.10.  $H_2O + 1\text{-Propanol} + NaCl$ 

**Abbildung C.103.:** Fest – Flüssig – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + 1-Propanol + Natriumchlorid) bei 298,15 K. Vergleich von Messwerten von Sahandzhieva [4] mit Korrelationsergebnissen: (●) SLLE; (○) SLE bzw. LLE; (—) Korrelation.



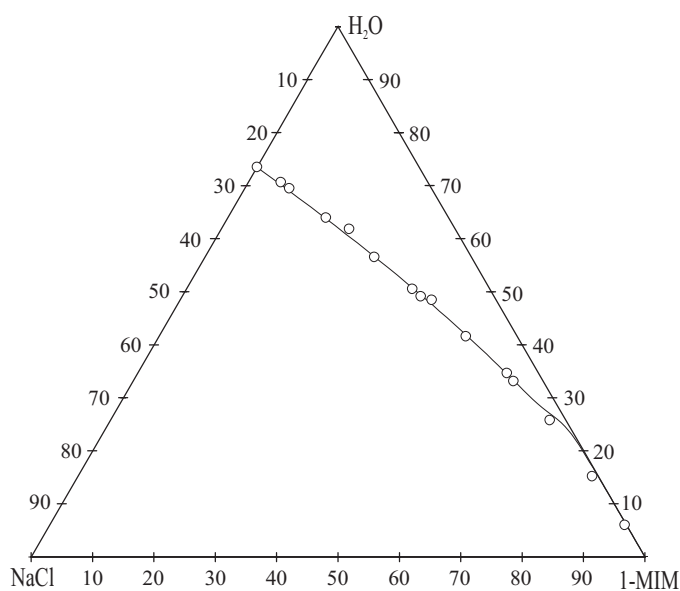
**Abbildung C.104.:** Fest – Flüssig – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + 1-Propanol + Natriumchlorid) bei 313,15 K. Vergleich von Messwerten von Sahandzhieva [4] mit Korrelationsergebnissen: (●) SLLE; (○) SLE bzw. LLE; (—) Korrelation.



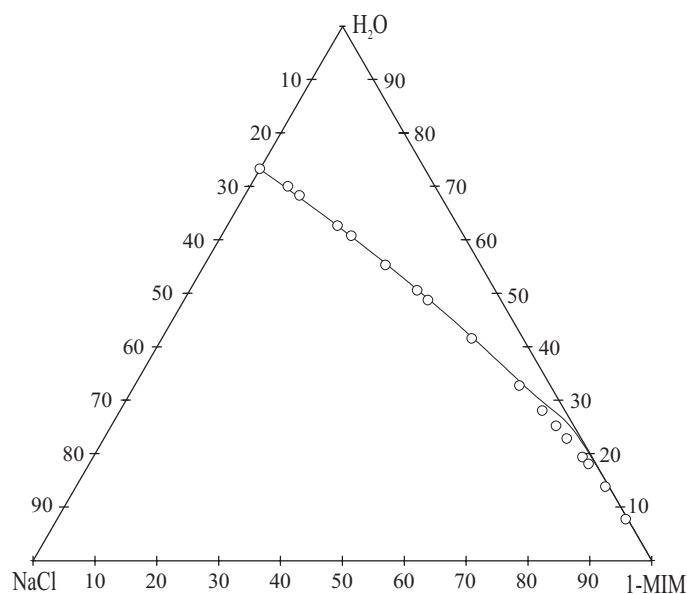


**Abbildung C.105.:** Fest – Flüssig – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + 1-Propanol + Natriumchlorid) bei 333,15 K. Vergleich von Messwerten von Sahandzhieva [4] mit Korrelationsergebnissen: (●) SLLE; (○) SLE bzw. LLE; (—) Korrelation.

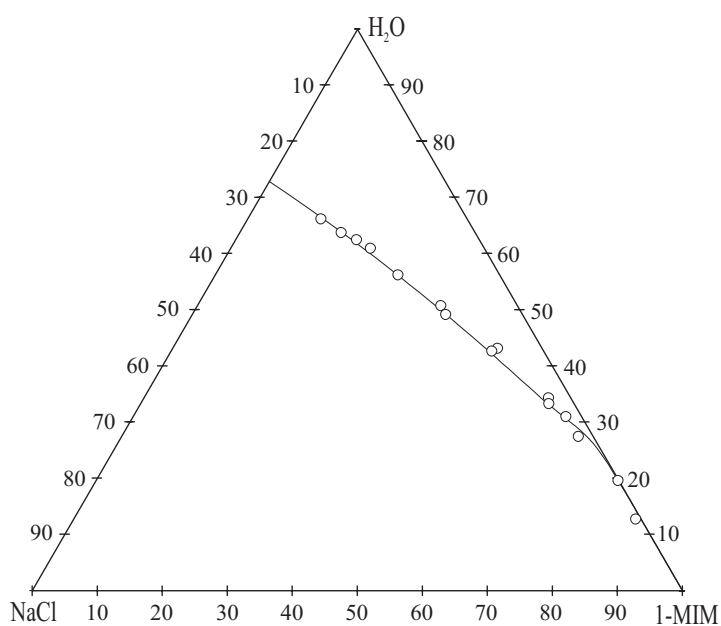
## C.11. H<sub>2</sub>O + 1-MIM + NaCl



**Abbildung C.106.:** Fest – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + 1-MIM + Natriumchlorid) bei 298,15 K. Vergleich von Messwerten von Sahandzhieva [4] mit Korrelationsergebnissen: (○) Messwerte, (—) Korrelation.



**Abbildung C.107.:** Fest – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + 1-MIM + Natriumchlorid) bei 313,15 K. Vergleich von Messwerten von Sahandzhieva [4] mit Korrelationsergebnissen: (○) Messwerte, (—) Korrelation.



**Abbildung C.108.:** Fest – Flüssig – Gleichgewicht im System (Wasser + 1-MIM + Natriumchlorid) bei 333,15 K. Vergleich von Messwerten von Sahandzhieva [4] mit Korrelationsergebnissen: (○) Messwerte, (—) Korrelation.

## D. Implementierung in AspenPlus

Im Rahmen der Arbeit sollte das Modell von Pérez-Salado Kamps [1] zur Berechnung der Aktivitäten in die kommerzielle Prozesssimulationssoftware AspenPlus implementiert werden. Dazu wurde eine USERSubroutine in der Programmiersprache FORTRAN entwickelt, die über eine Schnittstelle an das Programm übergeben wird. Ausgehend von der Zusammensetzung der flüssigen Phase, der Temperatur und des Druckes werden die natürlichen Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten jeder einzelnen Spezies berechnet. Da die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten auf den in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Referenzzuständen (reine Flüssigkeit bei  $T$  und  $p$  der Mischung für die Lösungsmittelkomponenten und unendliche Verdünnung im Lösungsmittelgemisch bei  $T$  und  $p$  für die gelösten Komponenten) und Konzentrationsmaßen (x – Skala oder m – Skala) beruht, Aspen aber für die gelösten Spezies nur die unendliche Verdünnung in reinem Wasser (in der x – Skala) erlaubt, muss eine Transformation auf diesen Referenzzustand vorgenommen werden. Der Ausgangspunkt ist die Formulierung des chemischen Potentials der gelösten Komponente  $i$  im Lösungsmittelgemisch in der (von Aspen verwendeten) x – Skala:

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^{\infty,(x)}(T, \tilde{x}_{LM}) + RT \ln \left( x_i \gamma_i^{(x)} \right) \\ &= \mu_{i,W}^{\infty,(x)}(T) + \Delta_t \mu_i^{(x)} + RT \ln \left( x_i \gamma_i^{(x)} \right)\end{aligned}\tag{D.1}$$

Durch Umformung erhält man:

$$\mu_i = \mu_{i,W}^{\infty,(x)}(T) + RT \ln \left( x_i \gamma_i^{(x)} \exp \left[ \frac{\Delta_t \mu_i^{(x)}}{RT} \right] \right)\tag{D.2}$$

Dabei ist  $\Delta_t \mu_i^{(x)}$  die Gibbs'sche Transferenergie der Komponente  $i$  von reinem Wasser ins Lösungsmittel. Formal beschreibt Gleichung D.2 nun das chemische Potential der Komponente  $i$  im Lösungsmittel unter Verwendung des Referenzzustandes der unendlichen Lösung in reinem Wasser mit einem korrigierten Aktivitätskoeffizienten:

$$\bar{\gamma}_i^{(x)} = \gamma_i^{(x)} \exp \left( \frac{\Delta_t \mu_i^{(x)}}{RT} \right)\tag{D.3}$$

---

Aus dem Modell stehen die Aktivitätskoeffizienten und Transferenergien im Konzentrationsmaß Molalität zur Verfügung. Diese lassen sich jedoch einfach auf die Molenbruchskala mittels

$$\Delta_t \mu_i^{\infty, (x)} = \Delta_t \mu_i^{\infty, (m)} - RT \ln \left( \frac{M^*}{M_W^*} \right) \quad (\text{D.4})$$

und

$$\ln \gamma_i^{(x)} = \ln \gamma_i^{(m)} - \ln \left( \frac{n_{T, LM}}{n_T} \right) \quad (\text{D.5})$$

umrechnen. Damit ergibt sich die benötigte Umrechnungsvorschrift:

$$\ln \bar{\gamma}_i^{(x)} = \ln \gamma_i^{(m)} - \ln \left( \frac{n_{T, LM}}{n_T} \right) + \frac{\Delta_t \mu_i^{\infty, (m)}}{RT} - \ln \left( \frac{M^*}{M_W^*} \right) \quad (\text{D.6})$$

## E. Betreute Studien- und Diplomarbeiten

— keine —

# F. Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Mathias Vogt  
Geburtsdatum: 18.07.1978  
Geburtsort: Boppard  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

## Schulbildung

1985 – 1989 Grundschule Buchholz  
1989 – 1998 Kant-Gymnasium Boppard, Abschluss Allgemeine Hochschulreife

## Studium

10/1998 – 01/2004 Studiengang Maschinenbau und Verfahrenstechnik an der TU Kaiserslautern, Vertiefungsrichtung *Allgemeiner Maschinenbau*, Abschluss Diplom-Ingenieur

## Berufliche Tätigkeit

01/2004 – 07/2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Strömungsmechanik, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg  
07/2004 – 09/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Prof. Dr.-Ing. G. Maurer, TU Kaiserslautern  
seit 10/2008 Mitarbeiter der Evonik Degussa GmbH, Marl